

# BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ

GEOTECHNISCHE SERIE, LIEFERUNG 29

*Herausgegeben mit Subvention der Eidgenossenschaft von der  
Schweizerischen Geotechnischen Kommission  
Organ der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft*

## Untersuchung über die Eignung alpiner Quarze für piezoelektrische Zwecke

Beitrag zur Kenntnis der  
Baueigentümlichkeiten der Quarzkristalle  
aus alpinen Mineralklüften

Von C. Friedlaender

KOMMISSIONSVERLAG:

KÜMMERLY & FREY, GEOGRAPHISCHER VERLAG, BERN

1951

DRUCK VON ASCHMANN & SCHELLER AG., BUCHDRUCKEREI ZUR FROSCHAU, ZÜRICH

# BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ

GEOTECHNISCHE SERIE, LIEFERUNG 29

*Herausgegeben mit Subvention der Eidgenossenschaft von der  
Schweizerischen Geotechnischen Kommission  
Organ der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft*

## Untersuchung über die Eignung alpiner Quarze für piezoelektrische Zwecke

Beitrag zur Kenntnis der  
Baueigentümlichkeiten der Quarzkristalle  
aus alpinen Mineralklüften

Von C. Friedlaender

KOMMISSIONSVERLAG:

KÜMMERLY & FREY, GEOGRAPHISCHER VERLAG, BERN

1951

DRUCK VON ASCHMANN & SCHELLER AG., BUCHDRUCKEREI ZUR FROSCHAU, ZÜRICH



## Vorwort der Schweizerischen Geotechnischen Kommission.

Im Jahre 1942 regte Herr Prof. Dr. P. NIGGLI, damals Präsident der Geotechnischen Kommission, eine eingehende Bearbeitung der alpinen Quarze an, zur Abklärung ihrer piezoelektrischen Eigenschaften in Hinblick auf eine technische Verwendbarkeit als Schwing- oder Druckquarze. Allgemein galten bisher die Bergkristalle der Mineralklüfte wegen ihren Baueigentümlichkeiten als kaum geeignet für diese Zwecke. Die Geotechnische Kommission beschloß, diese wissenschaftlich und praktisch interessante Aufgabe in ihr Programm aufzunehmen und beauftragte Herrn Dr. C. FRIEDLAENDER mit den experimentellen Untersuchungen an Quarzkristallen verschiedener Ausbildungen und Fundstellen der Schweizer Alpen. Diese Arbeit, zur Hauptsache durchgeführt in den Jahren 1943 bis 1945, ergab mit gewissen Einschränkungen die Brauchbarkeit auch des alpinen Materials. Sie konnte anschließend auch für die Herstellung von Quarzpräparaten für technische Verwendung nutzbar gemacht werden.

Die Untersuchung wurde an dem unter Leitung von Herrn Prof. NIGGLI stehenden Mineralogisch-petrographischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule (speziell der Geotechnischen Prüfstelle) ausgeführt. Große Unterstützung und Förderung erfuhren die Arbeiten durch Herrn Prof. E. BAUMANN und das von ihm damals geleitete Institut für Schwachstromtechnik an der E.T.H., wo die physikalischen Messungen durchgeführt wurden. Prof. BAUMANN bemühte sich außer seiner Beratung in allen technischen Fragen sehr um die Vermittlung von finanziellen Beihilfen. Besonders durch die P.T.T. fanden auf diese Weise die Arbeiten tatkräftige Unterstützung. In sehr großzügiger Weise übernahm die Swiss Jewel Co. in Locarno (Direktor Herr E. SANDMEIER) ohne Berechnung die sorgfältige Anfertigung vieler Quarzpräparate der verschiedensten Art. Untersuchungsobjekte stellte die Mineralogische Sammlung der E.T.H. (Konservator Herr Prof. Dr. R. L. PARKER) und verschiedene weitere im Vorwort des Verfassers genannte Stellen zur Verfügung. Das Röntgenographische Institut des Mineralogisch-petrographischen Instituts der E.T.H. und der E.M.P.A. (damals unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. BRANDENBERGER) übernahm eine Reihe von Laueaufnahmen.

Allen diesen Stellen schuldet die Schweiz. Geotechnische Kommission für ihre Mitwirkung und Unterstützung den größten Dank. Ohne diese wäre der Kommission die Durchführung der Aufgabe nicht möglich gewesen.

Das umfangreiche Manuskript von Dr. FRIEDLAENDER über die Ergebnisse und ihre theoretische Verarbeitung lag auf Ende 1947 der Geotechnischen Kommission vor. Es wurde von ihr (nach einigen Kürzungen) in der Sitzung vom 17. Dezember 1949 zur Veröffentlichung in den „Beiträgen“ angenommen; unter der Voraussetzung, daß ihr die Finanzierung des Druckes gelingen würde. Dies wurde ermöglicht dank einem größeren Beitrag seitens der Stiftung Hasler-Werke in Bern. Die Geotechnische Kommission möchte deren Stiftungsrat, vertreten durch Herrn Direktor E. GLAUS, für die großzügige Unterstützung den herzlichen Dank aussprechen. Sie dankt auch bestens dem Autor für seine große experimentelle Arbeit und ihre Auswertung. Für Redaktions- und Korrekturarbeiten dankt sie Fräulein V. JENNY.

Für den Inhalt von Text und Figuren ist der Verfasser allein verantwortlich.

ZÜRICH, im Januar 1951.

Für die Schweiz. Geotechnische Kommission

Der Präsident: Prof. Dr. F. de Quervain.

## Vorwort des Verfassers.

Während des letzten Krieges bestand in der Schweiz, wie auch in anderen Ländern, ein Mangel an für die Herstellung von Schwingquarz geeigneten Quarzkristallen. Es wurde deshalb nach brauchbarem Material in der Schweiz gesucht.

Im Jahre 1943 beauftragte mich die Geotechnische Kommission, die Verwendbarkeit alpinen Quarzkristalle zu untersuchen.

Die Untersuchung wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Schwachstromtechnik an der E.T.H. (Leitung Prof. E. BAUMANN) vorgenommen. Die physikalischen Untersuchungen wurden besonders von den Herren Dipl. Ing. F. LOCHER und R. HEDINGER ausgeführt. Ihre Ergebnisse sind in einer vorläufigen Mitteilung (C. FRIEDLAENDER und F. LOCHER, 1945) sowie in einer ausführlicheren Dissertation (R. HEDINGER, 1948) niedergelegt. Die mineralogische Untersuchung sowie auch die Beschaffung der Quarzkristalle wurde mir anvertraut. Ich konnte mich dabei der ständigen Unterstützung und kritischen Förderung durch die Herren Prof. P. NIGGLI, R. L. PARKER und E. BRANDENBERGER erfreuen und ich möchte den Genannten hier meinen Dank aussprechen. Besonders habe ich jedoch Herrn Prof. Dr. F. DE QUERVAIN für seine freundschaftliche Hilfeleistung verschiedener Art, vom Beginn der Arbeit bis zur Drucklegung, zu danken sowie Herrn Direktor E. SANDMEIER von der Swiss Jewel Co., Locarno, für sein entgegenkommendes und verständnisvolles Eingehen auf unsere Anregungen und Wünsche bei der Anfertigung von Quarzschnitten und Rohpräparaten.

Die Untersuchungen ergaben bald, daß sich im Prinzip unverzwilligte Bereiche aus alpinen Quarzkristallen für piezoelektrische Zwecke verwenden lassen. Es stand dies im Widerspruch mit der verbreiteten Ansicht, der alpine Quarz sei wegen zu intensiver Verzwilligung prinzipiell nicht verwendbar, einer Ansicht, die offenbar auf der unrichtigen Interpretation der an alpinen Quarzkristallen fast stets auftretenden Suturen beruhte. Deshalb wurde, auf die Gefahr, Altbekanntes zu wiederholen, wie das bei einem so verbreiteten und viel beschriebenen Mineral wie Quarz kaum zu vermeiden ist, eine etwas eingehendere Besprechung von Baueigentümlichkeiten des alpinen Quarzes unternommen.

Bei der Beschaffung der Quarzkristalle war ich in erster Linie auf die Mitwirkung der Strahler angewiesen. Besonders erwähnen möchte ich die Herren AMBROSI CAVENG, Sedrun, und PETER INDERGAND (†), Göschenen.

Zu Vergleichszwecken besichtigte ich die Bestände einiger Schweizerischer Sammlungen. Ich danke den Kuratoren dieser Sammlungen, bzw. den Institutsvorstehern, für das mir erwiesene Entgegenkommen: es betrifft dies die Herren Prof. R. L. PARKER, Zürich, Dr. W. BERNOULLI (†), Basel, Prof. HCH. HUTTENLOCHER, Bern, Dr. ED. GERBER, Bern, Dr. A. BERSIER, Lausanne, Prof. MARCEL GYSIN, Genf, Prof. L. WEBER, Fribourg, P. FLURIN MAISSEN, Disentis, die Mutter Oberin und die Sr. ELISE BUGMANN, Ingenbohl sowie Msgr. den Abt von Saint Maurice.

Das Literaturverzeichnis erhebt in keiner Weise Anspruch auf Vollständigkeit. Es werden darin nur Arbeiten aufgeführt, auf die im Text Bezug genommen wird. Es sei hier auf das Symposium on Quartz Oscillator-Plates, American Mineralogist, 30, 205–468, 1945, hingewiesen, von dem nur einzelne Abschnitte erwähnt werden. Von dem neueren Schrifttum sind anhangsweise einige Publikationen angeführt, die erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit zu meiner Kenntnis gelangten.

Die vorliegende Arbeit war Ende 1947 abgeschlossen. Durch verschiedene Umstände verzögerte sich jedoch ihre Drucklegung, was sub specie aeternitatis freilich nicht viel zu bedeuten hat.

ZÜRICH, im Januar 1951.

C. Friedlaender.

## Inhaltsverzeichnis.

<b>I. Allgemeines:</b>	1
a) Mineralogische Bezeichnungen ... ..	1
b) Struktur ... ..	1
c) Morphologische Bezeichnungen ... ..	9
d) Gwendel ... ..	10
<b>II. Erscheinungen, die für die Beurteilung der piezoelektrischen Verwendbarkeit wichtig sind</b> ... ..	15
a) Größe ... ..	15
b) Habitus ... ..	16
c) Risse ... ..	17
d) Trübungen ... ..	20
e) Einschlüsse ... ..	21
f) Verzwilligung ... ..	22
g) Färbung . ... ..	25
h) Amethyst . ... ..	25
i) Drehungssinn . ... ..	29
k) Suturen ... ..	30
<b>III. Untersuchungsgang</b> ... ..	31
a) Hauptsächlichste Produktionsgebiete ... ..	31
b) Einteilung des Materials ... ..	33
c) Untersuchungsmethoden ... ..	34
1. Optische Methoden ... ..	35
A. Bestimmung des Drehungssinns . ... ..	36
B. Konstatierung von Brasilianer Verzwilligung ... ..	36
C. Optische Aktivität . ... ..	37
D. Untersuchung der Art und Anordnung von Einschlüssen . ... ..	38
E. Prüfung der Lage der optischen Achse . ... ..	39
F. Schlierenmethode ... ..	41
2. Ätzmethode ... ..	45
A. Geschichtliches ... ..	46
B. Interpretationsversuche . ... ..	48
C. Untersuchungsgang . ... ..	54
a) Natürliche Ätzung .. ...	54
b) Ätzmittel ... ..	54
c) Beobachtung im gerichtet auffallenden Licht ... ..	55
d) Mikroskopische Beobachtung . ... ..	64
e) Beobachtung der Lichtzüge bei Durchleuchtung mit einer punktförmigen Lichtquelle ... ..	72
f) Goniometrische Untersuchung der Lage der Ätzflächen ... ..	73
3. Bestäubungsmethode ... ..	76
4. Röntgenmethoden . ... ..	77
A. Baueigentümlichkeiten ... ..	77
B. Bestimmung der Orientierung ... ..	80
<b>IV. Ergebnisse</b> ... ..	83
a) Verwendbarkeit ... ..	84
b) Beobachtungen über Baueigentümlichkeiten . ... ..	88
Literaturverzeichnis ... ..	92
Summary ... ..	97



## I. Allgemeines.

### a) Mineralogische Bezeichnungen.

Quarz wird in steigendem Maße in der Nachrichtentechnik verwendet. In den letzten Jahren ist deshalb auf der ganzen Welt intensiv nach brauchbarem Material gesucht worden. Vor 1939 geschah dies zT. aus Autarkiegründen; seit der Abschnürung des freien Handelsverkehrs aus Notwendigkeit. Die Verknappung an ausländischen Schwingquarzen hat auch in der Schweiz dazu geführt, daß man Quarzkristalle aus dem eigenen Gebiet im Hinblick auf piezoelektrische Verwendbarkeit untersucht hat.

Bei den Interpretationen und Untersuchungsmethoden wiederholt sich vielfach Altbekanntes. Kenntnisse und Deutungen, die vor mehreren Generationen geäußert worden waren, sind in Vergessenheit geraten und werden, vielleicht in etwas veränderter Form, oftmals auch durch zusätzliche Beobachtungen gestützt, als neu wieder publiziert. Dieses Sich-Wiederholen in der Forschung von bereits Publiziertem, jedoch in Vergessenheit Geratenem, hängt mit der ungeheuren Zersplitterung der wissenschaftlichen Literatur zusammen. Gerade beim Quarz, über den in allen Weltteilen in Tausenden von Zeitschriften und ungezählten andern Publikationen seit Jahrhunderten sehr viele Mitteilungen zerstreut sind, war das unvermeidbar. Aber diese Erscheinung, die wie ein Generationenproblem aussieht, setzt sich bis in die neueste Zeit fort, so daß sich die Frage über die Zweckmäßigkeit der Organisation der in Frage kommenden Referierorgane stellt.

Im System  $\text{SiO}_2$  werden (vgl. zB. R. B. SOSMAN, 1927) im wesentlichen acht Modifikationen auseinandergehalten:

Tiefquarz  
Hochquarz  
Tief-Tridymit  
Hoch-Tridymit  
Tief-Cristobalit  
Hoch-Cristobalit  
geschmolzenes Quarzglas, „Quarzglas“.

Unsere Untersuchungen beziehen sich auf Tiefquarz (im folgenden kurzweg als Quarz bezeichnet), und zwar im besondern auf Bergkristall, dh. auf klare Quarzkristalle, aus alpinen Zerrklüften.

Mit verschiedenen Sonderbezeichnungen, wie Citrin, Morion usw., werden Varietäten, Unterarten der Mineralart Quarz benannt. Die Unterscheidung fußt dabei auf der Erkenntnis einer Übereinstimmung in den chemischen und strukturellen Eigenschaften.

Als Amethyst werden häufig Quarzkristalle von violetter Farbe bezeichnet. Es soll in einem späteren Abschnitt (s. S. 25) noch ausgeführt werden, daß die Farbe allein kein genügendes Unterscheidungsmerkmal darstellt.

### b) Struktur.

a) **Allgemeines.** Jede Erklärung kristallphysikalischer Eigenschaften hat sich auf die Kristallstruktur zu stützen. Das gilt auch für die Piezoelektrizität. Für eine eingehende Darstellung der Theorie der Piezoelektrizität sei auf das klassische Werk von VOIGT sowie einige neuere zusammenfassende Publikationen verwiesen (W. VOIGT, 1910, S. 814 und 829 ff.; W. A. WOOSTER, 1938, S. 190 ff.; P. VIGOUREUX, 1939; W. G. CADY, 1946, S. 731 ff.; W. P. MASON in R. A. HEISING, 1946, S. 16 ff.; ED. PALMANS, 1946).

An Hunderten von Substanzen, anorganischen und organischen, ist piezoelektrisches Verhalten nachgewiesen worden. (Zusammenstellung s. zB. A. SCHEIBE, 1938, E. E. FLINT, 1939, Diskussion W. A. WOOSTER, 1938, usf). Kennzeichnend für die kristallinen Stoffe, die Piezoelektrizität aufweisen, ist, daß es sich um Kristalle mit polaren Achsen handelt. Bei Quarz ist die Trigyre (optische Achse, c-Achse) nicht polar. Hingegen sind die drei Digyren ( $a_1$ -,  $a_2$ -,  $a_3$ -Achsen) polar. Diese Digyren sind Richtungen maximalen piezoelektrischen Effekts: sie werden deshalb als elektrische Achsen des Kristalls bezeichnet. Bei Pressung nehmen die Seiten der Digyren, auf denen die akzessorischen Flächen  $x$ ,  $s$  auftreten, negative Ladung an, das andere Ende wird positiv. Die durch Zugspannung erzeugten Ladungen haben umgekehrtes Vorzeichen wie die an der gleichen Achse durch Druck hervorgerufenen Ladungen.

Die Piezoelektrizität beruht auf dem gleichzeitigen Auftreten eines Spannungszustandes und einer elektrischen Polarisation, die miteinander in funktioneller Abhängigkeit stehen.

Es läßt sich ableiten, daß bei den Symmetrieklassen mit Symmetriezentrum die Komponente des piezoelektrischen Verhaltens Null sein muß, daß also bei diesen elf Symmetrieklassen keine Piezoelektrizität auftreten kann. Ferner kann auch bei der Klasse O keine Piezoelektrizität auftreten, obwohl sie kein Symmetriezentrum besitzt; in den übrigen 20 Klassen wäre Piezoelektrizität im Prinzip möglich.

Tabelle 1  
Symmetrieklassen und Piezoelektrizität.

System	Klasse	Mit Piezoelektrizität	Ohne Piezoelektrizität	System	Klasse	Mit Piezoelektrizität	Ohne Piezoelektrizität
triklin	1	$C_1$		trigonal	16	$C_3$	
	2		$C_i$		17		$C_{3i}$
monoklin	3	$C_2$			18	$D_3$	
	4	$C_s$			19	$C_{3v}$	
	5		$C_{2h}$		20		$D_{3d}$
rhombisch	6	$D_2 = V$		hexagonal	21	$C_{3h}$	
	7	$C_{2v}$			22	$D_{3h}$	
	8		$V_h$		23	$C_6$	
tetragonal	9	$S_4$			24	$D_6$	
	10	$C_4$			25		$C_{6h}$
	11	$V_d$			26	$C_{6v}$	
	12	$D_4$			27		$D_{6h}$
	13		$C_{4h}$	kubisch	28	$T$	
	14	$C_{4v}$			29		$O$
	15		$D_{4h}$		30		$T_h$
					31	$T_d$	
					32		$O_h$

Wenn die Struktur bekannt ist, kann also vorausgesagt werden, ob piezoelektrisches Verhalten bei einer Kristallart zu erwarten ist, oder nicht. WOOSTER (1938, S. 217 ff.) versucht überdies, einige Regeln aufzustellen, um auf Grund der chemischen Zusammensetzung vorauszusagen, bei welchen Stoffen Piezoelektrizität zu erwarten ist.

Umgekehrt kann von einer Feststellung über das Auftreten oder Fehlen piezoelektrischer Erscheinungen an einer Kristallart eine Schlußfolgerung über die mögliche Struktur gezogen werden, die in manchen Fällen bei der Strukturbestimmung von Bedeutung sein wird. Bei Kristallen von niedriger Symmetrie sind Erscheinungen höherer Symmetrie möglich, während bei hochsymmetrischen Kristallen normalerweise keine Erscheinungen von tieferer Symmetrie auftreten. Wenn für eine bestimmte Kristallart die Zugehörigkeit zu einer der 32 Kristallklassen bestimmt werden soll, können sich aus diesem Umstand Schwierigkeiten ergeben. Mit den üblichen kristallographischen Methoden kommt

man zwar meist rasch zu einer Einengung, aber vielfach bleiben doch mehrere Möglichkeiten übrig, zwischen denen gewählt werden muß.

Die 1925 von GIEBE und SCHEIBE angegebene und seither verbesserte Untersuchungsmethode gestattet, auch kleine Kristalle und Kristallhaufwerke auf ihr piezoelektrisches Verhalten zu prüfen. Es läßt sich damit feststellen, ob die untersuchte Kristallart zu einer Klasse mit oder ohne Symmetriezentrum gehört. Damit ist nicht notwendig eine eindeutige Zuordnung gegeben. Auch kann beim Fehlen von Piezoelektrizität lediglich eine innige Verwachsung einheitlich erscheinender, mimetischer Kristalle vorliegen und dadurch höhere Symmetrie vorgetäuscht sein. Durch die Feststellung von Piezoelektrizität kann jedoch eine höhere Symmetrie, mit Symmetriezentrum, ausgeschlossen werden; außer bei Klasse C, kann aber stets eine tiefere Symmetrie angenommen werden.

Von den ungefähr 10 000 bisher mehr oder weniger vollständig untersuchten Kristallarten zeigen etwa 1 % keinerlei Symmetrie; der Rest weist ganz bestimmte Symmetrieelemente auf. Die fünf Klassen  $C_{2h}$ ,  $V_h$ ,  $C_i$ ,  $V$  und  $C_{2v}$  stellen etwa 80 % der untersuchten Kristallarten; ungefähr 50 % gehören zur Klasse  $C_{2h}$  (P. TERPSTRA, 1941). Von diesen fünf Klassen ist lediglich bei  $V$  und  $C_{2v}$  Piezoelektrizität zu erwarten. Zu diesen zwei Klassen gehören etwa 10 % der bisher untersuchten Kristallarten. Dazu kommen noch die weniger zahlreichen Kristallarten in andern Kristallklassen ohne Symmetriezentrum, bei denen ebenfalls Piezoelektrizität auftreten kann und die durch sehr verbreitete Mineralien vertreten sein können.

Von den älteren Interpretationen der Struktur von Quarz möchte ich die von SOHNCKE und von MALLARD kurz erwähnen, weil sie gewissen Erklärungsversuchen von Erscheinungsformen an Quarzkristallen zugrunde zu liegen scheinen.

SOHNCKES Darstellung wurde in einem Zeitpunkt gegeben, als noch keine Untersuchungen mit Röntgenstrahlen über die Dimensionen des Gitters und die ungefähre Anordnung der Atome bekannt waren (L. SOHNCKE, 1888, spez. S. 229—235). SOHNCKE nimmt eine Struktur an, die analog ist der von REUSCH beschriebenen Glimmerkombination, dh. er nimmt ein System von wendeltreppenartig angeordneten monoklinen Schichten an, das durch eine dreizählige Schraubenachse rhomboedrischen Charakter hat; die zweizähligen Querdrehachsen laufen den kristallographischen a-Achsen parallel. Ähnlich ist die Vorstellung von MALLARD (1876 und 1884, S. 314), gemäß der die Quarzkristalle aus Molekülen von monokliner Symmetrie aufgebaut sind, die in einem Gitter so angeordnet sind, daß die Digyren der aufeinanderfolgenden Lamellen  $120^\circ$  miteinander bilden. Auch in dieser Betrachtungsweise wird die vertikale Achse dadurch eine Trigyre; dazu kommen drei Digyren in der horizontalen Ebene. Ein Symmetriezentrum muß fehlen, weil jedes Teilchen einer vertikalen Reihe auf beiden Seiten von Teilchen umgeben ist, deren Orientierung nicht die gleiche ist. Bis hierher kann man der Auffassung von MALLARD, der man in späteren französischen Publikationen häufig begegnet, wohl folgen. Der Quarz ist danach als mimetisch zu betrachten und hat nur statistische Homogenität. Die einzelnen Bauteile (*molécules élémentaires*) sind nach MALLARDS Auffassung nicht voneinander verschieden; sie können sich entweder rechts oder links aufeinander aufbauen. Die Ursache für die R- oder L-Ausbildung eines Quarzkristalles sieht MALLARD in zufälligen, äußeren Umständen, die bei der Kristallisation einen Einfluß hatten. Damit ist in Einklang, daß R- und L-Quarz gleich häufig aufzutreten scheinen. Es läßt sich jedoch mit dieser Annahme nicht erklären, daß einheitlicher R- bzw. L-Quarz nicht völlig hinter intensiver Verwachsung von R- und L-Quarz zurücktritt.

Nach der MALLARDSchen Theorie sind ganz allgemein Kristalle, bei denen eine Inkongruenz zwischen den optischen und den morphologischen Eigenschaften vorliegt, aus mehreren Individuen von niedrigerer Symmetrie zusammengesetzt, als durch die Form des ganzen Kristalls ausgedrückt wird. Würde man dieser Betrachtungsweise folgen, so würden schließlich von den 32 mathematisch abgeleiteten Kristallklassen 31 gar nicht vorkommen und ihr bisheriger Nachweis würde auf Täuschung beruhen.

Bemerkenswert ist immerhin die Tendenz zur Bildung von Zwillingsaggregaten mit anscheinend höherer Symmetrie, bei denen die Heterogenität nicht immer ohne weiteres morphologisch oder optisch nachweisbar ist. BECKENKAMP (1908) betrachtet beispielsweise die großen quantitativen Unterschiede in der pyroelektrischen Erregbarkeit gewisser Kristalle als Beweis dafür, daß die betreffenden Kristalle als zwillingsähnliche Aggregate aufzufassen sind.



Dennoch erscheint es zweifellos zweckmäßig, bei der systematischen Betrachtung der Kristalle auf die 32 Kristallklassen abzustellen und als Grundlage für die Diskussion von Kristallstrukturen die 230 homogenen Raumgruppen zu nehmen.

**β) Neuere Interpretationen.** Zahlreiche Arbeiten befassen sich mit der Struktur und mit Polymorphie-Erscheinungen von  $\text{SiO}_2$ ; eine übersichtliche zusammenfassende Darstellung findet sich bei SOSMAN (1926, spez. S. 206 ff.); ferner sei auf den Strukturbericht I (1931, S. 198—204) verwiesen. Durch die späteren Arbeiten ist nicht viel prinzipiell Neues hinzugekommen.

Quarz besitzt die Symmetrie der Klasse  $D_3$ . Nach kristallographischen Messungen liegt das Achsenverhältnis von Quarz  $c/a$  zwischen 1.0994 und 1.1018. Da ferner auch die Dichte und das Molekulargewicht bekannt sind, lassen sich die Gitterdimensionen ermitteln:

$$\begin{array}{ll} \text{Hochquarz } a = 4.99 \text{ \AA} & c = 5.45 \text{ \AA} \\ \text{Tiefquarz } a = 4.903 & c = 5.393 \end{array}$$

Diese Angaben beruhen lediglich auf der Annahme eines bestimmten Gittertyps sowie auf der Genauigkeit der zugrunde gelegten Werte der Dichte und der Atomgewichte. Durch unabhängige Röntgenbestimmungen wurden diese Angaben bestätigt; es zeigten sich jedoch dabei Abweichungen, die über die Fehlergrenze hinausgehen. Und zwar ergaben Bestimmungen an Tiefquarz folgende Werte:

M. SIEGBAHN und DOLEJSEK 1922	$a = 4.9035 \text{ \AA}$	
BRADLEY und A. H. JAY 1933	$a = 4.90288$	$c = 5.39329$
P. H. MILLER und I. W. M. DU MOND 1940	$a = 4.91267$	$c = 5.40459$
	$\pm 0.00009$	$\pm 0.00011.$

Der von MILLER und DU MOND untersuchte Quarz stammt aus Kalifornien; eine nähere Charakterisierung wird nicht gegeben. Eine exakte Dichtebestimmung ergab, bei  $25^\circ \text{C}$ ,  $2.64810 \pm 0.00015 \text{ g/cm}^3$ . Dieser relativ tiefe Wert könnte als Hinweis dafür angesehen werden, daß ein Amethyst i. w. S. vorlag.

Offenbar kommt der Realstruktur von Quarz eine gewisse Variabilität zu. Zum gleichen Ergebnis gelangte TU durch Messungen an zwei Quarzkristallen, von denen er jedoch weder Fundortsangabe noch nähere Charakterisierung mitteilt. Die mit der Doppelkristall-Röntgenspektrographen-Methode erhaltenen Abweichungen können nicht mit einem Oberflächeneffekt erklärt werden, da künstlich abgeschliffene Flächen nahezu gleiche Ergebnisse lieferten wie natürliche Flächen. Die Abweichungen können nicht auf die Methode zurückgeführt werden, denn verschiedene Methoden — und zwar die Calcitmethode und die Steinsalzmethode — führten zu den gleichen Resultaten. Ein Vergleich mit den Ergebnissen an andern Kristallarten zeigte schließlich, daß die Abweichungen sicher weit über der Fehlergrenze liegen. Nach TU ergeben sich beim Quarz deutlich verschiedene Werte der Gitterkonstanten, je nachdem welche Ebene für die Messung verwendet wird.

Bei diesen Untersuchungen ist jedoch nicht geprüft worden, ob der verwendete Quarz in kristallographischer Hinsicht als einheitlich bezeichnet werden darf. Es läßt sich daher nicht ausschließen, daß die abweichenden Werte der Gitterkonstanten, wenigstens zum Teil, auf Uneinheitlichkeit des untersuchten Materials zurückzuführen sind. Auf jeden Fall erscheint Quarz ungeeignet für die Messung der Wellenlänge von Röntgenstrahlen.

Die ersten Strukturbestimmungen von Tiefquarz sind von der Erwägung ausgegangen, daß zwischen der Struktur von Hochquarz und der von Tiefquarz nur geringfügige Abweichungen in der Lage der Atome bestehen können. Auf dieser Annahme fußend wurde Hochquarz untersucht, bei dem wegen der hexagonalen Symmetrie statt vier Parameter nur einer zu bestimmen war; für dessen Bestimmung wurden Intensitätsmessungen bzw. Abschätzungen verwendet.

In welcher Weise sich die Änderung von Hochquarz zu Tiefquarz vollzieht, kann heute nicht mit Sicherheit angegeben werden. Es seien nur zwei Darstellungsarten erwähnt. Nach BRAGG und GIBBS besteht die Änderung von Hoch- zu Tiefquarz in einer Drehung eines Si-Atoms und den zwei benachbarten O-Atomen um die Hauptachse. Diese Auffassung gründet sich auf die Interpretation

von Intensitätsbeobachtungen von Röntgenreflexen. Nach BRÜCKENKAMP ist dagegen mit den morphologischen und optischen Beobachtungen am besten die Annahme vereinbar, daß lediglich die Lage der O-Atome verändert ist.

Die Änderung der Struktur von Hochquarz zu Tiefquarz ist jedenfalls gering. Die Einheitszelle enthält, sowohl bei Hochquarz wie bei Tiefquarz, 3  $\text{SiO}_2$ -Einheiten, die spiralartig um die Schraubenachse angeordnet sind. Vier Sauerstoff-Atome liegen um ein Silizium-Atom; ihre Anordnung entspricht einem geringfügig verzerrten Tetraeder.

BRAGG und GIBBS (1925) fanden für Hochquarz  $a = 4.89 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.375 \text{ \AA}$ ; der Abstand von einem O-Atom zu einem der sechs benachbarten O-Atome wird mit  $2.55 \text{ \AA}$  angegeben, der Abstand von Si zu O mit  $1.55 \text{ \AA}$ , der von Si zum benachbarten Si mit  $3.034 \text{ \AA}$ . Das Achsenverhältnis  $c/a = 3/(1 + \sqrt{3}) = 1.098$ ; dem entspricht ein Winkel zwischen den Rhomboederflächen von  $85^\circ 41'$ , während der gemessene Winkel bei Tiefquarz  $85^\circ 29'$  ist.

Tiefquarz wird zur Raumgruppe  $\mathcal{D}_3^6$  bzw.  $\mathcal{D}_3^4$  gerechnet, je nachdem es sich um Rechts- bzw. um Links-Quarz handelt. Rechts- und Links-Quarz müssen bereits in der Struktur voneinander verschieden sein: R Quarz wird linksgewundene, L-Quarz rechtsgewundene Schraubenachsen besitzen.

Die Parameterangaben für Tiefquarz können nicht für ganz zuverlässig angesehen werden. Durch die Kenntnis der Struktur des hexagonal enantiomorphen Hochquarz, sowie einzelne Strukturbestimmungen und zahlreiche Beobachtungen und Messungen über das physikalische Verhalten von Tiefquarz, ergeben sich aber genügend Anhaltspunkte für eine sehr angenäherte Beschreibung der Struktur von Tiefquarz.

Über Atomkoordinaten und interatomare Abstände in Tiefquarz liegen verschiedene Angaben vor, die in Tabelle 2, zT. nach MACHATSCHKI (1936), zusammengestellt sind. Mit Hilfe von Erwägungen über die interatomaren Abstände, also durch Abtasten, wurden angenäherte Parameterwerte ermittelt; die Werte wurden so abgeändert, daß die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten immer besser wurde. BRILL, HERMANN und PETERS haben versucht, die Bindungsart in Quarz mittels Fourier-Analyse zu ermitteln. Sie verwendeten zu ihren Bestimmungen eine Platte von Milchquarz, weil sich die primäre Extinktion bei klaren, reinen Quarzeinlingen als zu groß erwies. Ihre Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denen von WEI.

Die Auswertung von Intensitätsmessungen mit Fourieranalyse wird wohl zu einer eindeutigen Strukturbestimmung von Quarz führen. Vorläufig sind noch verschiedene Interpretationen möglich, und es sind entsprechend auch verschiedene leicht voneinander abweichende Theorien über die Struktur von Quarz verbreitet.

Tabelle 2.

Atomkoordinaten und interatomare Abstände von Tiefquarz.

	u	x	y	z
M. L. Huggins 1922	0.409	0.434	0.381	0.041
L. W. McKeehan 1923	0.397	0.381	0.325	0.0
R. E. Gibbs 1926	0.46	0.46	0.30	0.11
R. W. G. Wyckoff 1931	0.46	0.50 ca.	0.30 ca.	0.11
P. H. Wei 1935	0.465	0.417		0.111
F. Machatschki 1936	0.469	0.403	0.253	0.122
Brill, Hermann, Peters 1939	0.465	0.415		0.120
P. H. Wei 1935	$167.5 \pm 1.5^\circ$	$150^\circ \pm 5^\circ$	$100^\circ \pm 5^\circ$	$40^\circ \pm 5^\circ$
F. Machatschki 1936	$169^\circ \pm 1^\circ$	$144^\circ \pm 2^\circ$	$91^\circ \pm 2^\circ$	$44^\circ \pm 2^\circ$
		Si—O	O—O	
R. W. G. Wyckoff 1931		1.59	2.44 bis 2.80	
P. H. Wei 1935		1.61	2.62	2.67
F. Machatschki 1936		1.605	2.55	2.69

Die Parameter  $u, x, y, z$  bzw. die Winkelwerte bestimmen die Atomlage von Si und O in der Einheitszelle. Die Lage der 3 Si-Atome ist dabei:  $u, 0, 0$ ;  $\bar{u}, \bar{u}, \frac{1}{3}$ ;  $0, u, \frac{2}{3}$ ; die 6 O-Atome liegen  $x, y, z$ ;  $y-x, \bar{x}, z+\frac{1}{3}$ ;  $\bar{y}, x-y, z+\frac{2}{3}$ ;  $x-y, \bar{y}, \bar{z}$ ;  $y, x, \frac{2}{3}-z$ ;  $\bar{x}, y-x, \frac{1}{3}-z$ . In einer Projektion des Gitters von Hochquarz auf die Basis (vgl. etwa P. NIGGLI, 1926, S. 416) liegen die Si-Atome in der Nullebene bzw.  $\frac{1}{3}c$  und  $\frac{2}{3}c$  darüber und darunter; sie sind annähernd tetraedrisch durch die O-Atome umgeben, die in den  $\frac{1}{6}c$ -,  $\frac{3}{6}c$ - und  $\frac{5}{6}c$ -Ebenen liegen. Diese Darstellung der Struktur von Quarz ist in guter Übereinstimmung mit kristallographischen Beobachtungen. Wenn jedes Si-Atom von einem regulären Tetraeder von O-Atomen umgeben ist, muß  $c/a = 3/1 + \sqrt{3} = 1.098$  sein; das bei Tiefquarz durch kristallographische Messungen bestimmte Achsenverhältnis liegt sehr nahe bei diesem Wert.

Die kürzesten Bindungslinien Si—Si gehen von einem Si-Atom zu einem Nachbartheilchen, das in einer um  $+$  oder  $- \frac{1}{3}c$  entfernten Ebene liegt. Diese Richtungen sind daher polar; in der Gegenrichtung wird erst in 5fachem Abstand wieder ein Si-Atom angetroffen. Im Gegensatz dazu sind die Si—Si-Bindungen in den Zonen  $[\bar{1}210]$ ,  $[0001]$ ,  $[\bar{1}213]$  nicht polar.

Setzt man für die Si—Si-Bindungslinien das Mittel der Abstände ein, so ergeben sich als kürzeste Bindungsrichtungen der mittleren Si—Si-Abstände in den zugehörigen Richtungen folgende Werte (P. NIGGLI, 1926, S. 417):

$$\begin{array}{cccccc} [\bar{1}210] & : & [0001] & : & [\bar{1}213] & : & [\bar{1}100] & : & [\bar{2}112] & : & [10\bar{1}1] & = \\ 1 & : & 1.1 & : & 1.45 & : & 1.73 & : & 1.85 & : & 2 \end{array}$$

Es entspricht dies der morphologischen Ausbildung von Quarz; die Richtungen  $[\bar{1}210]$ ,  $[0001]$  und  $[\bar{1}213]$  entsprechen den Hauptzonen des Minerals.

Die Tabelle 3 enthält Angaben über Gitterkonstanten und Atomabstände der drei kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen Cristobalit, Tridymit und Quarz.

Tabelle 3.

Gitterkonstanten und Atomabstände von Cristobalit, Tridymit und Quarz, sowie von einigen isomorphen Vergleichssubstanzen.

	Cristobalit		Tridymit	Quarz	
	Hoch	Tief		Hoch	Tief
	O	$\mathfrak{D}_2^4$	$\mathfrak{D}_{6h}^4$	$\mathfrak{D}_6^4 \mathfrak{D}_6^5$	$\mathfrak{D}_3^4 \mathfrak{D}_3^6$
a	7.12	4.96	5.03	4.99	4.89
c	7.12	6.92	8.22	5.45	5.39
c/a	1.0	1.4	1.63	1.09	1.10
Z	8	4	4	3	3
Mol.-Vol.	45.12	42.56	45.03	39.64	37.14
Si—Si	3.11	3.07	3.08	3.06	3.06
Si—O	1.54	1.57	1.54	1.59	1.58
O—O	2.54	2.62	2.52	2.59	2.52

	a	c	c/a	Mol.-Vol.
$\text{GeO}_2$	4.98	5.64	1.13	40.4
$\text{AlPO}_4$	4.93	5.47	1.11	
$\text{AlAsO}_4$	5.03	5.612	1.115	
$\text{FePO}_4$	5.035	5.589	1.11	

Von jeder der drei  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen ist eine höher-symmetrische und eine niedriger-symmetrische Form bekannt. Die Kristallform ist dabei annähernd gleich: Hoch—Tief-Cristobalit kubisch—



pseudokubisch, Umwandlung zwischen 270 und 198°; Hoch—Tief-Tridymit hexagonal—pseudohexagonal, Umwandlung bei zirka 163°; Hoch—Tief-Quarz hexagonal—enantiomorph-rhomboedrisch enantiomorph, Umwandlung bei 575°. Bei tieferer Temperatur ist offenbar nicht die höchste Symmetrie stabil, die an sich mit dem generellen Bauplan vereinbar wäre.

Die Zusammenstellung (Tabelle 3) zeigt, daß von den Hochtemperatur-Modifikationen zu den Tieftemperatur-Modifikationen das Molekularvolumen von  $\text{SiO}_2$  abnimmt. Darin kommt zum Ausdruck, daß die Raumerfüllungsform, dh. die scheinbare Bausteinform für das  $\text{SiO}_2$ -Molekül, keine konstante Größe ist. Bei Hoch-Cristobalit und Hoch-Tridymit lassen sich die Unterschiede der Raumerfüllungsform durch die Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder erklären. Bei den andern Modifikationen muß man zudem auf innere Bauänderung des Motivs schließen, also eine Verschiedenheit in Form und Verteilung von Si und O. (H. TERTSCH, 1941.)

Die Atomanordnung von Cristobalit, Tridymit und Quarz ist im wesentlichen ähnlich: vier Sauerstoff-Atome liegen um jedes Silizium-Atom, jedes Sauerstoff-Atom ist von zwei Silizium-Atomen umgeben. Bei diesen drei Modifikationen ist das Koordinationsschema von Si nahezu unverändert ein einfaches Tetraeder. Bei Quarz ist die Anordnung jedoch nicht wie bei den Hochtemperatur-Modifikationen, genau tetraedrisch, sondern entspricht einem unsymmetrisch verzerrten Tetraeder; die einem O-Atom benachbarten Si liegen mit diesem zudem nicht auf einer geraden Linie.

Die Tabelle 3 zeigt, daß die Atomabstände Si—Si und besonders Si—O in den verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen immerhin nahezu gleich sind.

Zum Vergleich sind in der Tabelle auch Angaben über Gitterkonstanten von den sog. „Polyquarzen“ sowie einigen weiteren Substanzen aufgenommen, die mit Cristobalit bzw. Quarz isomorph zu sein scheinen. Und zwar sind

zum Strukturtyp Cristobalit zu rechnen:  $\text{BeF}_2$ , ferner auch  $\text{BPO}_4$  und  $\text{BaSO}_4$ ;  
zum Strukturtyp Quarz:  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{AlAsO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$ .

$\text{BeF}_2$ , Berylliumfluorid, zeigt in der aus der Schmelze erhaltenen glasigen Ausbildung denselben tetraedrischen Typ wie die Gläser von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{GeO}_2$  (B. E. WARREN, C. F. HILL, 1934); es ist dies in Übereinstimmung mit der Voraussage von V. M. GOLDSCHMIDT, daß  $\text{BeF}_2$  mit mindestens einer Kristallart des  $\text{SiO}_2$  isomorph sei. Nach HUTTENLOCHER haben  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{AlAsO}_4$  und Tiefquarz übereinstimmenden Kristallbau.  $\text{FePO}_4$  stimmt nach den Ergebnissen von CAGLIOTI (1935) mit  $\text{AlAsO}_4$  überein, das nach MACHATSCHKI im Quarztypus kristallisiert.

Eingehenderes Studium der Struktur von Substanzen, die wie die oben angeführten mit einer kristallinen Modifikation von  $\text{SiO}_2$  isomorph sind, können das Verständnis der Struktur von Quarz vertiefen. Kleine isomorphe Beimengungen können zudem für Schwankungen in physikalischen Eigenschaften verantwortlich sein; die Kenntnis von mit Quarz isomorphen Substanzen ist daher auch in diesem Sinn von Bedeutung.

7) **Übereinstimmung von Erscheinungsformen am Quarz mit der Struktur.** Das polare Ätzverhalten auf den X-Flächen ist in Einklang mit dieser Darstellung der Struktur. Ebenso wird auch die außerordentlich häufig auftretende Verzwillingung nach dem Dauphiné- und dem Brasilianer-Gesetz verständlich.

Diese beim Quarz sehr verbreiteten Zwillingsbildungen lassen sich ohne weiteres strukturell erklären. Die andern Arten von Verwachsungen mit nicht parallelen Hauptachsen sind hingegen offensichtlich nicht so einfach aus der Struktur abzuleiten. Sie sind auch entsprechend weniger häufig; zudem tragen sie zT. den Charakter von zufälligen Verwachsungen.

Die Zwillingsgrenze verläuft bei Dauphiné-Verzwillingung krummlinig und unregelmäßig; es ist dies damit zu erklären, daß die Verzwillingung gleichzeitig nach verschiedenen Zwillingssebenen erfolgen kann. Bei RL-Zwillingen und Japaner-Verzwillingung verlaufen im Gegensatz dazu die Zwillingsgrenzen  $\pm$  geradlinig.

Das Verhalten beim Erhitzen über den Umwandlungspunkt Tief-Hochquarz  $573^\circ \pm 2^\circ$ , entspricht bei diesen Verzwillingungen von Quarz durchaus der Struktur: Dauphiné-Verzwillingung verschwindet

beim Erhitzen über  $573^{\circ}$  und entsteht beim Wiederabkühlen wieder; die RL-Zwillinge fallen beim Erhitzen zusammen und die Japaner-Verzwilligung bleibt unverändert.

Während der Umwandlung Tiefquarz—Hochquarz zeigen sich Unstetigkeiten im Gang der optischen Eigenschaften an drei Haltepunkten; daraus schloß v. STEINWEHR auf das Vorhandensein von zwei Zwischenmodifikationen, von denen die bei tieferer Temperatur zweiachsig zu sein scheint (v. STEINWEHR, 1938).

OSTERBERG und COOKSON (1935) fanden eine scharfe Diskontinuität des piezoelektrischen Verhaltens bei  $572^{\circ}$ , ferner eine weitere Diskontinuität bei  $847^{\circ}$ . Daraus folgern sie die Existenz einer weiteren Modifikation,  $\gamma$ -Quarz, die jedoch vielleicht mit Tridymit identisch ist. Tridymit und  $\gamma$ -Quarz zeigen keine Piezoelektrizität, während Hochquarz, wie OSTERBERG und COOKSON feststellen konnten, sehr gute piezoelektrische Eigenschaften aufweist.

Während diese Erscheinungskomplexe mit der Struktur in guter Übereinstimmung sind, lassen andererseits einige morphologische und physikalische Erscheinungen an alpinen Quarzkristallen vermuten, daß Abweichungen von der genannten idealisierten Quarzstruktur oft bestehen.

Von der Beobachtung verschiedener derartiger Anomalien ausgehend (Gwendel, Suturen, Schlieren, anomale Doppelbrechungserscheinungen) ist wiederum die Interpretation vertreten worden, der alpine Quarz sei nur scheinbar rhomboedrisch-enantiomorph. TSCHERMAK (1894) hält auf Grund von Messungen an Gwendeln den alpinen Quarz für eine gesetzmäßige Viellingsbildung von monoklinen Bauteilen. Die Beobachtung von Schlieren und anomalen Doppelbrechungserscheinungen führte WEIL (1930) dazu, den Quarz als mimetisch aus monoklinen Teilchen zusammengesetzt zu betrachten. Gelegentlich werden auch Ätzerscheinungen in analoger Weise gedeutet. So beurteilt BECKENKAMP (1926, S. 11) die unregelmäßig mosaikartigen Ätzfiguren auf dem negativen Rhomboeder als Anzeichen eines lamellaren Baues nach dem positiven Rhomboeder.

Demgegenüber ist festzuhalten, daß Abweichungen verschiedener Art allen Realkristallen zukommen können. Man kann geradezu von einer Pathologie der Kristalle sprechen (P. NIGGLI, 1919, S. 552). Sowohl Verunreinigungen durch Fremdmaterial wie auch Schwankungen in der Struktur können als Ursache davon angesehen werden.

Kleine Mengen von Einschlüssen können auf strukturempfindliche Eigenschaften einen großen Einfluß ausüben. Geringfügige Beimengungen isomorpher Substanzen sind hier ebenfalls zu berücksichtigen.

Schwankungen in der Struktur können ferner dadurch erzeugt werden, daß die Anordnung von ganzen Bauteilen des Kristalls gegeneinander in einem geringen Ausmaß verstellt sind, oder aber es können Schwankungen in den Gitterdimensionen sowie in der Lage der einzelnen Bestandteile des Gitters vorliegen. Ein Hinweis in dieser Richtung ist das Auftreten von kleinen Schwankungen in der Dichte, den Gitterdimensionen, in Drehungsvermögen und Lichtbrechung von Quarz.

Auf Abweichungen vom idealen Verhalten weist auch die sekundäre Verzwilligung, die bei der Bearbeitung von Quarzplättchen auftreten kann (CLIFFORD FRONDEL, 1946). Denn diese sekundäre Verzwilligung, die eine sehr dünne Oberfläche, und zwar meistens nur auf einer Seite des Plättchens bildet, und die vermutungsweise auf Erwärmung beim Schneiden zurückzuführen ist, erscheint auf gewisse Zonen innerhalb der Quarzplättchen begrenzt und steht offenbar in Zusammenhang mit der Färbbarkeit durch Röntgenstrahlen. Beide Erscheinungen beruhen offenbar auf dem Vorhandensein von Baufehlern oder Verunreinigungen.

Von ZWICKY (1932) ist als Arbeitshypothese zur Erklärung des Nebeneinandervorkommens von idealen und unvollkommenen Eigenschaften in Kristallen der Begriff der „sekundären Struktur“ eingeführt worden. Äußere Störungsfaktoren beeinflussen diese sekundäre Struktur sehr stark. Die Bezeichnung Mosaikstruktur wird meistens nur gebraucht, wenn im Kristall Bauteile mit Abmessungen von  $10^{-5}$  cm geringfügig gegeneinander verstellt sind.

Prinzipiell liegt nichts anderes vor, wenn Baufehler nicht mehr submikroskopisch sondern mikroskopisch oder sogar makroskopisch wahrnehmbar sind, wie dies beim alpinen Quarz die Regel ist. Man darf jedoch derartige Baustörungen nicht ohne weiteres Auswirkungen einer Mosaikstruktur i. e. S. nennen. Auch die Baufehler, die sich durch eine Punktverdoppelung bei Laueaufnahmen von alpinem Quarz manifestieren (vgl. etwa E. BRANDENBERGER, 1945, S. 140, Abb. 80)

sagen nur aus, daß der alpine Quarz aus Blöcken oder Lamellen von bis zu grobwahrnehmbaren Dimensionen aufgebaut ist, deren gegenseitige Orientierung nur geringfügig voneinander abweicht.

### c) Morphologische Bezeichnungen.

Seit den klassischen Arbeiten von G. ROSE und A. DESCLOIZEAUX hat alpine Quarz immer wieder als Ausgangsmaterial für morphologische und kristallographische Untersuchungen gedient. Übersichtliche Darstellungen und Literaturhinweise finden sich in allen einschlägigen Lehrbüchern (vgl. zB. VICTOR GOLDSCHMIDT, Bd VII, 1922). Der alpine Zerrkluftquarz ist im schweizerischen Mineralienbuch (P. NIGGLI, J. KOFNIGSBERGER, R. L. PARKER, 1940, spez. S. 33), besonders auch im Hinblick auf die Abhängigkeit von der Vergesellschaftung behandelt worden (vgl. auch J. KOENIGSBERGER, 1917—1919).

Quarz gehört zur Symmetrieklasse  $D_3$  (s. Tab. 1 und 3). Die wichtigsten Formen beim alpinen Quarz, wie beim Quarz überhaupt, sind:

m	$\{10\bar{1}0\}$	hexagonales Prisma
r	$\{10\bar{1}1\}$	positives Rhomboeder
z	$\{01\bar{1}1\}$	negatives Rhomboeder

Immer noch häufig, wenn auch nicht bestimmend wie die Formen m, r und z sind:

s	$\{11\bar{2}1\}$	Bipyramide
x	$\{51\bar{6}1\}$	positives rechtes Trapezoeder
	$(6\bar{1}51)$	positives linkes Trapezoeder
	$(\bar{5}161)$	negatives rechtes Trapezoeder
	$(\bar{6}151)$	negatives linkes Trapezoeder

seltener sind eine Anzahl steile Rhomboeder, besonders

M	$\{30\bar{3}1\}$	$\zeta$	$\{60\bar{6}1\}$
$\Gamma$	$\{40\bar{4}1\}$	h	$\{70\bar{7}2\}$
e	$\{50\bar{5}1\}$	i	$\{50\bar{5}3\}$

sowie die Trapezoeder

y	$\{41\bar{5}1\}$
u	$\{31\bar{4}1\}$

Eine große Zahl weiterer Formen ist von Quarz bekannt; zT. handelt es sich dabei um relativ häufig, aber nur in akzessorischer Ausbildung auftretende Formen, die sich etwa nur als feine Streifung beobachten lassen. Eine feine Streifung auf den Prismenflächen der Form  $\{10\bar{1}0\}$ , m, wird durch das Auftreten von steilen Rhomboedern hervorgerufen. Diese Streifung ist sehr charakteristisch; sie verläuft auf den Prismenflächen horizontal und ist daher bei der Aufstellung von nicht vollständig ausgebildeten Quarzkristallen häufig ein wertvolles Indiz. Diese Flächenausbildungen sind eine Folge der zonaren Beziehungen, welche durch die Struktur bedingt sind: die Belastungsverhältnisse der Gittergeraden bestimmen die äußere Morphologie (P. NIGGLI, 1926).

Die hauptsächlichliche Formenentwicklung von Quarz liegt auf den Zonen  $\{11\bar{2}0\}$ , der sog. Rhomboederzone, und  $\{11\bar{2}3\}$ , der sog. Trapezoederzone; die Zonen  $\{0001\}$  und  $\{10\bar{1}0\}$  treten hinter diesen Hauptentwicklungszonen zurück und alle andern Zonen sind unwichtig (Fig. 3).

Der Trapezoederzone entspricht eine feine Streifung, die man häufig auf den s-Flächen  $(11\bar{2}1)$ , beobachten kann. Auch diese Streifung kann diagnostisch von Interesse sein: sie verläuft in Richtung auf die Prismenfläche m, die unter dem positiven Rhomboeder r liegt.

Die in der Natur vorliegenden Quarzkristalle weichen meistens deutlich von der idealen Ausbildung ab. Von den sehr zahlreichen Erscheinungen, die in diesem Zusammenhang beschrieben wurden



und die generell entweder auf Wachstums- oder auf Auflösungsvorgänge zurückzuführen sind, soll hier nur die Erscheinung der gekrümmten Quarzkristalle, der sog. Gwendel, herausgegriffen werden.

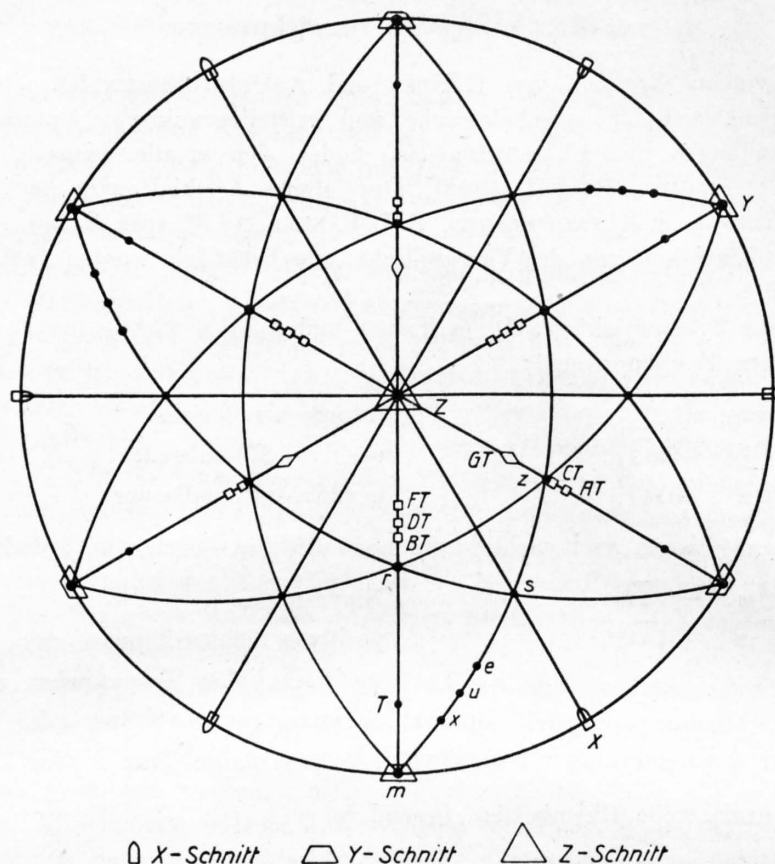


Abb. 1. Stereographische Projektion mit Angabe der Hauptentwicklungszonen von R-Quarz und Kennzeichnung der Formen m, r, z, s, x, u, e sowie Angabe der hauptsächlichsten Schnittlagen (vgl. S. 15, Abb. 2) X, Y, Z, AT, CT, GT, BT, DT, FT.

#### d) Gwendel.

Unter den abweichenden Wachstumsformen von Quarzkristallen haben die sog. Gwendel besondere Aufmerksamkeit erweckt. Es sind das Bergkristalle, bei denen Kristallflächen mit doppelter Krümmung auftreten. Das Studium der Gwendel hat auch für die Interpretation der anscheinend einheitlichen, nicht gekrümmten alpinen Bergkristalle Bedeutung.

Quarzkristalle mit deutlich gebogenen Kristallflächen sind eine nicht sehr häufige Erscheinung. In den Alpen sind Gwendel bekannt aus dem Gebiet des Aaregranites — Höhenlage 1600 bis 1800 m ü. d. M., aus dem Gebiet um den Piz Giuf — 1950 bis 3000 m ü. d. M., aus dem Gebiet der metamorphen Schiefer des nördlichen Gotthardmassivs — um 2000 m ü. d. M.; ferner aus dem Mt-Blanc-Gebiet (P. NIGGLI, J. KOENIGSBERGER, R. L. PARKER, 1940, S. 454). Hauptbegleitminerale sind Chlorit, Epidot, Adular, Calcit, Apatit, Titanit und Pyrit. Gwendel sind auch außerhalb der Alpen bekannt geworden, und zwar speziell vom nördlichen Ural (W. NOWACKI, 1936, G. G. LAEMMLEIN, 1930, 1936, 1937).

Bei den Gwendeln sind die Trapezoederflächen oft besonders stark entwickelt; es zeigt sich dann häufig ein tafeliger Bau nach einer a-Achse.

TSCHERMAK (1894) unterscheidet offene, halboffene und geschlossene Bildungen. Bei den offenen Bildungen sind die rhomboedrischen Spitzen der Teilindividuen, aus denen der Gwendel besteht, völlig voneinander getrennt. Bei den geschlossenen Bildungen sind die gebogenen Flächen nahezu kon-

tinuierlich, wenn auch aus einzelnen „Facetten“ zusammengesetzt; an Stelle der Rhomboederspitze ist vielfach eine gebogene Kante entwickelt.

Wie an einfachen Bergkristallen, läßt sich auch an Gwendeln hie und da eine Riefung der Prismenflächen beobachten. Die Riefung hält dabei nur über eine kurze Strecke an und setzt dann scharf ab. Die Riefung weist auf eine Unterteilung in Teilindividuen, deren Orientierung voneinander ein wenig abweichend ist. Bei offenen Gwendeln ist diese Erscheinung in der Regel deutlicher zu erkennen. Sowohl bei offenen wie bei geschlossenen sowie auch bei den in der Ausbildungsweise zwischen beiden Formen überleitenden halboffenen Formen, erkennt man in polierten Schnitten senkrecht zur c-Achse eine Uneinheitlichkeit in der Lichtbrechung in der Form von Schlieren.

Konoskopisch sieht man in nicht zu dünnen polierten Platten senkrecht zur Hauptachse ein meistens etwas verzerrtes Achsenbild; beim Verschieben der Platte zeigt sich ein diskontinuierliches Wandern der Achse. Die Röntgenuntersuchung mit Laueaufnahme ergibt nach LAEMMLEIN auch an Präparaten, die Schlieren erkennen lassen, ein völlig normales ungestörtes Bild. Nach NOWACKI zeigen Rückstrahlaufnahmen an der Oberfläche von gewundenen Quarzkristallen Anomalien, und zwar scheinbar auf Hyperbeln angeordnete verschmierte Interferenzflecke und zusätzlich einzelne intensive Flecke. Nicht gewundene alpine Quarze verhalten sich in dieser Beziehung durchaus ähnlich. Um den Bau der Gwendel zu interpretieren, vermitteln daher optische und röntgenographische Untersuchungen noch keine genügende Grundlage. Dazu ist in erster Linie eine genaue morphologische Kennzeichnung erforderlich, wobei Richtung und Ausmaß der Krümmung genauer festzulegen sind.

Die gebogenen Flächen der Gwendel weisen eine zusammengesetzte Krümmung auf. Nach Beobachtungen von LAEMMLEIN (1936) an gewundenen Quarzkristallen vom nördlichen Ural scheint die Drehung eines nach der c-Achse gestreckt wachsenden Kristalls hauptsächlich um drei Achsen zu erfolgen, die den drei auf dem oberen Ende entwickelten Trapezoederkanten parallel sind. Zusammen mit der Fortbewegung des Kristallwachstums ergibt die aus diesen drei Drehungsachsen resultierende Krümmung die Achse der Schraubendeformation. Nach LAEMMLEIN kommt als Deformationsachse in diesem Sinne die Richtung  $[1\bar{2}13]$  in Frage.

In Richtung der c-Achse betrachtet wenden sich L-Quarze nach rechts, R-Quarze nach links. Über das Ausmaß der Windung liegen eine Reihe von Messungen vor. TSCHERMAK (1894) hat gewundene Quarzkristalle von verschiedenen alpinen Vorkommen untersucht. Er ermittelt ein Gefälle von  $1,2^\circ/\text{cm}$ . Durch goniometrische Messungen stellt er diskontinuierliche Drehung um verschiedene Drehungsachsen fest; nach seiner Auffassung ist die Krümmung das Ergebnis von Vizinalverzwillingung.

BILLOWS (1909) hat an einer Anzahl von Gwendeln vom Gotthard, Somvix, Val Giuf, Grimsel usf. durch genaue goniometrische Messungen die Winkel zwischen aneinandergrenzenden Streifen auf den Prismenflächen und den entsprechenden Rhomboederflächen bestimmt. Die Winkelmessungen wurden auf Siegelackabdrucken vorgenommen. Die Breite der Lamellen wurde ebenfalls, auf  $1/10$  mm genau, gemessen. Das Resultat seiner Messungen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: 1. Es wurde nie ein Zonenverband zwischen drei aneinandergrenzenden Facetten (= Lamellen) festgestellt, weder auf dem Prisma, noch auf Rhomboeder; 2. zwischen zwei aneinandergrenzenden Facetten besteht kein strenger Parallelismus. Der Winkelbetrag ist für schmale Facetten gering und wird bei breiteren Facetten etwas größer; 3. für aufeinanderfolgende Facetten gleicher Breite sind die Winkelwerte nahezu gleich. So schwanken bei einer vorherrschenden Breite der Lamellen von 4 mm die Winkelwerte nur um wenige Minuten um  $1^\circ 29'$ . Bei Lamellenbreite von 5,5 mm beträgt der Winkel  $\pm 2^\circ$ , bei 1 mm  $0^\circ 21'$ . Ferner stellt BILLOWS fest, daß 4. die Tangens-Werte der halben Winkel zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Flächen gleicher Breite einer Serie direkt proportional der Hälfte dieser Breite ist, und daß man 5. mit genügender Annäherung für ein Paar realer aufeinanderfolgender Flächen mit abweichender Breite ein Paar idealer Flächen mit gleicher Breite substituieren kann, und zwar so, daß der Winkel zwischen den Flächen gleich ist.

Auf Grund seiner Beobachtungen neigt BILLOWS nicht dazu, die Gwendel als Vizinalzwillingsbildungen zu interpretieren. Die Verknüpfung von Einzelindividuen zu einem gekrümmten Kristallstock entspricht nach seiner Auffassung vielmehr Verschiebungen, wie sie gemäß dem Satz des geringsten Widerstandes in homogenem Material allgemein zu erwarten sind: die Bauteile bewegen sich auf schrauben- oder lossodromenartigen Kurven. Verschiebungen längs einer Geraden, zB. Parallelverschie-

bungen sowie Verschiebungen durch bloße Drehung, zB. koaxiale Verwachsungen, werden in dieser Betrachtungsweise lediglich zu Spezialfällen.

Wenn man annimmt, daß die krumme Kurve, durch die die Einzelindividuen im Kristallstock verknüpft sind, durch die aufeinanderfolgenden Facetten eingehüllt sind, ferner, daß als Maß für die durch die Winkel zwischen aufeinanderfolgenden Flächen entstehenden Dieder die ebenen Winkel zwischen den betreffenden Flächen gelten können, ist die Krümmung der Kurve bestimmt. Als Mittelwert von Winkeln zwischen Facetten von 4 mm (wenige Zehntelmillimeter um 4 mm schwankend) bestimmte BILLOWS  $1^{\circ} 28' 47''$ ; er errechnete daraus den Radius der ersten Krümmung:  $r_1 = 158,5$  mm. Die zweite Krümmung oder Torsion der Kurve wurde rein mathematisch bestimmt; als Radius berechnete BILLOWS  $r_2 = 395,1$  mm. Bei allen gewundenen Quarzkristallen fand BILLOWS, daß die Krümmung durch zwei konstante Krümmungen erfolgt; es ist folglich eine Schraubenlinie, deren Abwicklung auf einem Zylinder einen Kreisschnitt ergibt. Für alle untersuchten Fälle war die Schraube dieselbe, rechts für R-, links für L-Quarz. Sowohl bei den offenen wie auch bei den halboffenen Bildungen liegt Verwachsung nach einer Schraubenkurve vor. Bei geschlossenen Bildungen ließen sich keine Messungen durchführen, weil hier die Prismen- und Rhomboederflächen je in eine Fläche doppelter Krümmung zusammenfließen. Als Bindeglied können immerhin Gwendel mit sehr engen Facetten betrachtet werden. Man darf daher dasselbe Verknüpfungsgesetz auch für geschlossene Bildungen annehmen.

Eine Anzahl Bestimmungen beziehen sich auf das Gefälle pro x mm Steighöhe auf der Hauptachse. NOWACKI fand an ein- und demselben Gwendel Werte zwischen  $0^{\circ} 35'$  und  $1^{\circ} 31'$ , also keine Konstanz. ROSICKY und LAFMMEIN (1937) untersuchten statistisch das Drehungsmaß in bezug auf das Verhältnis h : q, Höhe zu Dicke; ein Maximum scheint bei  $35 \pm 5$  zu liegen. Der Versuch einer mathematischen Formulierung des Drehphänomens führt LAFMMEIN zu der Annahme, daß die Krümmung eine Hyperbelfunktion darstellt. Diese kann in der Weise zustandekommen, daß beim Wachstum ein allmähliches Dickerwerden der Subindividuen stattfindet und gleichzeitig die Schraubenhöhe zunimmt.

Diese Bestimmungen und zahlreiche qualitative Beobachtungen weisen darauf hin, daß die Erscheinung der gewundenen Quarzkristalle etwas variabel ist; die Krümmung ist nicht während des ganzen Wachstums gleichmäßig — am Ende des Kristalls sind die gewundenen Prismenflächen häufig weniger gekrümmt oder sogar völlig flach und es kommen auch sonst Wachstumsabweichungen vor.

Beim Versuch einer Erklärung der Gwendelausbildung sind andere Beobachtungen mitzubersichtigen; vor allem die Unterteilung vieler scheinbar einheitlicher Quarzkristalle in Subindividuen und die Erscheinung der Lichtbrechungs-Schlieren, die sich in polierten Schnitten senkrecht zur Hauptachse zeigen.

Hierbei ist von Bedeutung, daß diese Erscheinungen auch bei Quarzkristallen zu beobachten sind, die keine gekrümmten Flächen aufweisen. Die Lichtbrechungs-Schlieren sind am einfachsten als Folge von Schwankungen in der Orientierung von Subindividuen (Facetten, Streifen, Zweige, Lamellen, Blöcke usw.) zu deuten. Es darf angenommen werden, daß der durch morphologische, goniometrische, optische und röntgenographische Beobachtungen erbrachte Nachweis der Unterteilung in Subindividuen grundsätzlich wichtig für ein Verständnis des Baues der Quarzkristalle ist.

Die Frage der Entstehung der Gwendel ist dann entsprechend so zu formulieren: durch was für Einflüsse wird eine Verknüpfung der Subindividuen in der Weise bewirkt, daß das Erscheinungsbild der Gwendel entsteht? Es kann kein Zweifel darüber sein, daß die Art der Verknüpfung der Subindividuen in den Gwendeln von prinzipieller Bedeutung für die Interpretation von Quarzkristallen überhaupt sein muß.

Im wesentlichen sind in Zusammenhang mit der Untersuchung von Gwendeln zwei Interpretationen der Verknüpfungsart der Subindividuen gegeben worden: 1. Vizinalverzwilligung, 2. Verschiebung der Teilindividuen auf Schraubenkurven.

Die Deutung der Gwendel als Vizinalzwillinge geht auf TSCHERMAK (1894) zurück. TSCHERMAK verfolgte die Erscheinung von „Streifen“ auf den Prismenflächen mit dem Goniometer. Er erhielt dabei Reflexe außerhalb der Prismenzone; die Abweichungen, die er fand, waren variabel, bis maximal  $2^{\circ}$ . Nach TSCHERMAK weicht die Mehrzahl der Streifen in der Weise vom Hauptkristall ab, daß sie um die Hauptachse gedreht erscheinen. Er interpretiert dies als eine einfache Zwillingsbildung; als Zwillingssebene betrachtet er eine Vizinalfläche des Prismas II. Stellung. Diese neue Art von



Zwillingen bezeichnet er als Vizinalzwillinge. Derartige regelmäßige Verwachsungen mit geringer Abweichung vom Parallelismus der Achsen, die man analog als Vizinalzwillinge deuten könnte, sind an vielen Mineralien bekannt. Ob es in solchen Fällen zweckmäßig ist, derartige Verwachsungen überhaupt „Zwillingsbildungen“ zu nennen, möge hier unerörtert bleiben.

TSCHERMAK faßt die gewundenen Bergkristalle als komplizierte Zwillingsbildungen auf; bei den offenen Gwendeln sind nach ihm gleichzeitig zwei, bei den geschlossenen gleichzeitig drei Zwillingsgesetze beteiligt. Und zwar: I. Gesetz: Dauphiné; II. Gesetz: Zwillingssebene ist ein positives Rhomboeder, und zwar eine Vizinalfläche der Basis; III. Gesetz: Zwillingssebene ist Fläche eines zwölfseitigen Prismas, und zwar Vizinale des Prismas II. Stellung. Die Abweichung beträgt bei Gesetz II und III jeweils die Hälfte des gemessenen Wertes von  $3' 20''$ , also  $1' 40''$ .

Aufstellung und Indizierung dieser Vizinalzwillinge machen erhebliche Schwierigkeiten. Nimmt man an, daß die Grundform des Quarzes monoklin-hemimorph ist, so würde man zu einer einfachen Indizierung gelangen. Die Flächen (001) und (100) würden einen von  $90^\circ$  abweichenden Winkel einschließen, und zwar  $89^\circ 58' 20''$ ; (100) mit (110) nicht genau  $60^\circ$ , sondern hier  $60^\circ 1' 40''$ . In dieser Betrachtungsweise würde das Gesetz I als Zwillingssebene (100), das Gesetz II (001), und das Gesetz III analog wie beim Glimmer, eine Fläche der Zone (001):(310) senkrecht zu (001) als Zwillingssebene haben. Durch triklin-hemiedrische Aufstellung würde das Gesetz III eine noch einfachere Formulierung finden.

TSCHERMAK deutet daher die Quarzkristalle, und im besondern die Gwendel, als aus monoklin-hemimorphen Teilen aufgebaute Viellingsbildung. Er nimmt an, daß der von ihm gefundene Winkel von  $1' 40''$  schon ein Vielfaches der wirklichen Minimalabweichung ist.

Diese Hypothese ist mit einer Anzahl von Beobachtungen in Einklang; sie ist auch von anderer Seite und in anderem Zusammenhang ausgesprochen worden. Sie ist jedoch in Widerspruch mit Beobachtungen, die man an dicken Dünnschliffen parallel zur Hauptachse in polarisiertem Licht machen kann. Es zeigt sich nämlich, daß die einzelnen Subindividuen („Streifen“) offenbar nicht entsprechend Gesetz II gesetzmäßig verwachsen sind.

Die Deutung der Gwendel durch Verwachsung von gemäß Schraubenkurven verschobenen Teilindividuen ist in eingehender Weise von BILLOWS dargelegt worden. Die Grundzüge seiner Auffassung der Bildung von gewundenen Kristallen habe ich bereits kurz skizziert.

Offenbar lassen sich die Gwendel sehr angenähert durch die Hypothese von BILLOWS erklären. Die Annahme, daß die Gwendel durch gesetzmäßige Verwachsungen von schraubenförmig angeordneten Subindividuen hervorgebracht werden, ist ferner vereinbar mit der Feststellung, daß auch Quarzkristalle, die keine gewundenen Flächen aufweisen, oft aus Subindividuen zusammengesetzte Kristallaggregate darstellen.

Beim gewöhnlichen Quarzkristall erfolgt in gewisser Annäherung ein Ausgleich zwischen den Lageabweichungen der verschiedenen am Kristall beteiligten Subindividuen; beim Gwendel sind die Subindividuen gleichmäßig schraubenförmig angeordnet. Der Gwendel stellt somit einen Spezialfall dar, der auch entsprechend selten realisiert ist.

Nach den Darlegungen von BILLOWS hat eine schraubenförmige Anordnung der Subindividuen allgemein bei Kristallen, nicht lediglich bei Quarz, eine gute Wahrscheinlichkeit. Parallelverwachsungen und koaxiale Zwillingsbildungen werden jedoch häufiger zu erwarten sein; noch häufiger wird die Verwachsung von subparallelen, nur mehr oder weniger geordneten Subindividuen sein. Dieser Fall ist bei den alpinen Quarzkristallen auch am häufigsten verwirklicht.

Die Frage nach der Entstehung der Gwendel ist durch die Kennzeichnung einer möglichen Verknüpfungsart der Subindividuen wesentlich gefördert, aber keineswegs abgeklärt. Es bleibt zu untersuchen, was für Einflüsse wirksam waren, um die immerhin recht seltenen Bildungen hervorzubringen. Als solche sind etwa zu nennen: Einwirkung der Schwerkraft, mechanische Beanspruchung, Einwirkung des Wachstumsraumes, von Lösungsgenossen usw.

KENNGOTT (1866) erwähnt die Möglichkeit der Einwirkung der Schwerkraft bei der Bildung der Gwendel. Gewisse Beobachtungen lassen sich damit in Einklang bringen. So sind in Zerrklüften Gwendel festgestellt worden, die in der Weise gewachsen zu sein scheinen, daß ein erster Kristall mit der Längsachse  $c$  horizontal am obern Ende der Kluft gewachsen und ein Wachstum nach

unten möglich war (P. NIGGLI, J. KOENIGSBERGER, R. L. PARKER, 1940, S. 479). Als generelle Erklärung darf man jedoch den Einfluß der Schwere nicht gelten lassen: man kennt Stufen mit rechts und links gewundenen Gwendeln in verschiedenen Stellungen regellos nebeneinander.

Mechanische Biegung wird zB. von BODMER-BEDER (1900) als Ursache für die Entstehung von zwei gebogenen Quarzkristallen aus dem Somvixer Tal angegeben (vgl. auch P. NIGGLI, J. KOENIGSBERGER, R. L. PARKER, 1940, S. 440 und 479). BODMER-BEDER schließt aus der undulösen Auslöschung sowie aus der Anordnung von Einschlüssen, daß die Biegung durch Druck entstanden, ferner daß dabei der Quarz in einem plastischen Aggregatzustand gewesen sei. Die Einschlußreihen interpretiert er als Stauungsklüfte. Ein Versuch mit Quarz derselben Provenienz, bei dem nach mechanischer Beanspruchung durch Stauen — Ausmaß und Dauer der Beanspruchung werden nicht angegeben — und nach Abschleifen der äußeren Randschicht sich ebenfalls „Stauungsklüfte“ zeigten, wird von BODMER-BEDER als Bestätigung seiner Interpretation aufgefaßt. Durch das Abschleifen können aber sehr wohl kleine Risse entstehen. Die Deutung von BODMER-BEDER scheint deshalb nicht sichergestellt; jedenfalls hat sie keine allgemeine Gültigkeit. Orientierte Einschlußreihen kommen auch an nicht gebogenen Quarzkristallen häufig vor, ferner ist undulöse Auslöschung nicht zwingend ein Anzeichen von Druckbeanspruchung (C. FRIEDLAENDER, 1944). Auch das Nebeneinandervorkommen von Gwendeln und nicht gebogenen Quarzkristallen in der gleichen Zerrkluft lassen sich nicht gut in Einklang mit der Annahme bringen, daß die Gwendel durch mechanische Beanspruchung entstanden sind.

Der Einfluß der Hohlraumgestalt, in dem die Kristallisation stattfindet, ist bei Zerrkluftmineralien gelegentlich beobachtet worden (G. LAEMMLEIN, 1937; P. NIGGLI, J. KOENIGSBERGER, R. L. PARKER, 1940, S. 479). Von Interesse erscheinen in diesem Zusammenhang auch experimentelle Untersuchungen über das Kristallwachstum in Hohlräumen, wie sie etwa von GROSS und MÖLLER (1923) angestellt wurden. Bei derartigen Experimenten sind die Versuchsbedingungen jedoch in vielfacher Beziehung so erheblich viel einfacher und abweichend von den in natürlichen Zerrkluftbildungen herrschenden Gegebenheiten, daß die Versuchsergebnisse nur mit Vorsicht auf die Kristallisation von Zerrkluftmineralien übertragen werden dürfen. Generell kann man wohl lediglich sagen, daß Form und Größe des Kristallisationsraumes einen Einfluß auf die Kristallisation von Zerrkluftmineralien auszuüben vermögen (R. TIEMEYER, 1936).

Der Einfluß von Lösungsgenossen scheint bei der Bildung von Gwendeln insofern eine Rolle zu spielen, als Gwendel nur an gewissen Fundorten, dh. mit bestimmten Vergesellschaftungen verknüpft, vorkommen. Jedoch ist die Variationsbreite, was Paragenesis in den betreffenden Zerrklüften betrifft und auch in bezug auf den Chemismus des Muttergesteins der Klüfte, derart, daß eine engere Umschreibung der Entstehungsbedingungen der Gwendel durch Anwesenheit oder Fehlen von bestimmten Lösungsgenossen noch nicht möglich erscheint (P. NIGGLI, J. KOENIGSBERGER, R. L. PARKER, 1940, S. 454). Auch würde durch einen paragenetischen Erklärungsversuch keine Deutung für die Erscheinung gegeben, daß in einer Zerrkluft meistens nebeneinander Gwendel und Quarzkristalle mit nicht gebogenen Flächen zu beobachten sind.

Rauchquarze stellen einen größeren Anteil an Gwendeln als farblose Bergkristalle; dies gilt sowohl bei alpinen Vorkommen wie offenbar auch im Ural. Dauphiné-Verzwilligung läßt sich auf geätzten Schnitten senkrecht zur Hauptachse zwar vielfach bei Gwendeln nachweisen, ist aber im Vergleich mit nicht gekrümmten Quarzkristallen von derselben Vergesellschaftung viel seltener und zudem immer mengenmäßig zurücktretend. Brasilianer-Verzwilligung scheint bei Gwendeln völlig zu fehlen.

So reichen die bisherigen Beobachtungen nicht aus, um die Entstehung der Gwendel zu erklären; die Untersuchungen dürfen nicht als abgeschlossen gelten.

## II. Erscheinungen, die für die Beurteilung der piezoelektrischen Verwendbarkeit wichtig sind.

Für die Beurteilung der Verwendbarkeit von Quarz für piezoelektrische Zwecke offenbar besonders wichtig sind: Größe, Habitus, Risse, Trübungen, Einschlüsse und Verzwilligung; Färbung und Drehungssinn beeinflussen hingegen die Verwendbarkeit nicht und das Auftreten von Suturen ist nicht von großer Bedeutung.

### a) Größe.

Bei der Beurteilung der nötigen Größe der Rohstücke ist auf zweierlei Bedacht zu nehmen. Erstens auf den Verwendungszweck, durch welchen die erforderliche Orientierung und Dimensionierung der gewünschten Präparate bestimmt werden, zweitens auf die Gesteungskosten. Es läßt sich deshalb nicht starr eine Größe als die günstigste bezeichnen.

Das Verhältnis von Fertigpräparatgewicht zu Rohgewicht der verwendeten Kristalle bzw. Gerölle wird, bei sonst ähnlichem innerem Bau der Kristalle bei den größeren Kristallen zweifellos günstiger liegen als bei den kleinen. Die von BALDWIN angeführte wirtschaftlichste Größe von 3—8 Pfund Gewicht liegt indessen für die schweizerischen Verhältnisse zu hoch. Kristalle von zirka 300 g Gewicht sind schon durchaus verwendbar, sofern der innere Bau günstig ist. In vielen Fällen lassen sich auch aus noch kleineren Kristallen durchaus einwandfreie Präparate, speziell X-Zylinder, herstellen.

Hinsichtlich der Aufstellung und Bezeichnung der Achsen herrschte lange eine gewisse Unstimmigkeit in der elektrotechnischen Literatur (vgl. darüber etwa: Summary of Piezoelectrical Crystal Conference held by U S Navy Deptmt. 1930; K. S. VAN DYKE 1940; W. G. CADY, 1930, 1942, 1946; R. A. HEISING and COLL., 1946). Jetzt hat man sich auf folgende Bezeichnungen geeinigt: die Trigyre (c-Achse, optische Achse, Hauptachse) wird mit Z bezeichnet; die drei Digyren (a-Achsen) werden mit X bezeichnet; in derselben Ebene wie X und senkrecht zu X verlaufende Richtungen werden mit Y (keine Symmetrieachse) bezeichnet (s. Skizze Abb. 2, vgl. Abb. 1, S. 10).

Auf Vorschlag des Instituts der amerikanischen Radio-Ingenieure (I.R.E.) werden die drei Achsen X, Y, Z als Bezugsrichtungen verwendet, ferner die Winkel  $\Phi$  zu X (daher Komplement des  $\varphi$  in der kristallographischen Literatur) und  $\Theta$ -Winkel zu Z (entspricht dem  $\varphi$  in der kristallographischen Bezeichnungsweise) und  $\psi$ , der Winkel, den die lange Kante der Platte mit der Spur des Meridians  $\Phi$  bildet. In dieser Bezeichnungsweise müssen die üblichen Schnittlagen folgendermaßen geschrieben werden:

Schnitt	$\Phi$	$\Theta$	$\psi$
Z	$0^\circ$	$0^\circ$	$0^\circ$
X	0	90	90
Y	90	90	90
AT	$-90$	$54\frac{3}{4}$	90
BT	$-90$	41	90 (+ = im Uhrzeigersinn bei R-Quarz)
CT	$-90$	52	90
GT	$-90$	$38^\circ 52'$	45
MT	$-6^\circ 40'$	$50^\circ 28'$	$79^\circ 36'$

Zur Kennzeichnung der Schnittlage wird etwa auch der Winkel  $ZZ'$  herangezogen; es ist dies der Winkel zwischen der Z-Achse und der Plattenebene. Analog ist  $XX'$  der Winkel zwischen der X-Achse und der Kante des Plättchens  $X'$ .

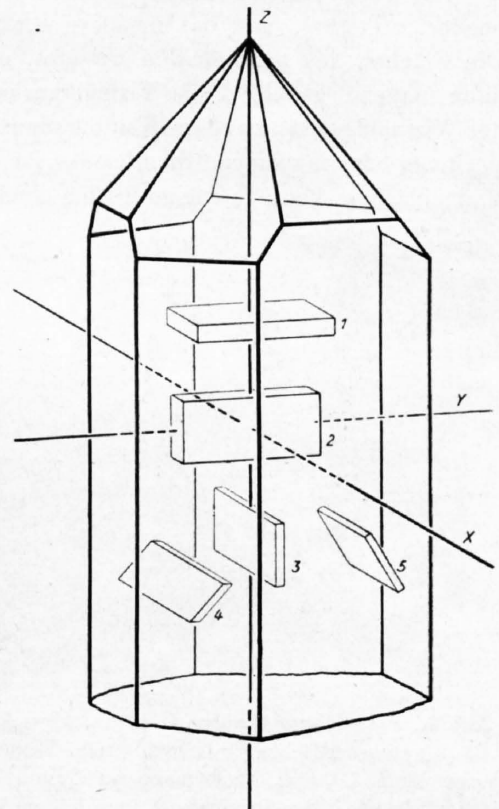


Abb. 2. Orientierung der hauptsächlichsten Schnittlagen.

- 1 Z-Schnitt
- 2 X-Schnitt
- 3 Y-Schnitt
- 4 Schnitt  $\pm // z$ , zB. AT-Schnitt
- 5 Schnitt  $\pm // r$ , zB. BT-Schnitt.



## b) Habitus.

Im Zusammenhang mit unsern Untersuchungen erwies sich die Einteilung in Habitusarten, wie sie im Mineralienbuch (P. NIGGLI, J. KOENIGSBERGER, R. L. PARKER, 1940, S. 317) vorgenommen wird einerseits als zu eingehend, in einer Beziehung jedoch als ungenügend. Da der Grad der Verzwillingung mit ausschlaggebend für die Verwendbarkeit ist, muß für unsere Zwecke die Einteilung in Habitusarten darauf Rücksicht nehmen. Bis zu einem gewissen Grad gestattet dann schon der Habitus, zu beurteilen, ob ein Kristall mit guter Wahrscheinlichkeit als wenig, bzw. stark verzwillingt anzusehen ist.

Rein aus Zweckmäßigkeitserwägungen, ohne Rücksicht auf die Vergesellschaftung und andere Fragen genetischer Art, unterscheide ich folgende vier Habitusarten: pseudohexagonaler Habitus, trigonaler Habitus, Gwendel, Zepter-Kappenquarz.

**a) Pseudohexagonaler Habitus** („hexagonale Tracht“) Abb. 3, dabei sind das positive Rhomboeder,  $r$  ( $10\bar{1}1$ ), und das negative Rhomboeder,  $z$  ( $01\bar{1}1$ ), in Größe und Ausbildung nahezu gleich. Die Flächen des hexagonalen Prismas,  $m$  ( $10\bar{1}0$ ), sind ebenfalls untereinander in Größe und Ausbildung nahezu gleich. Falls Vizinalfiguren entwickelt sind, läßt sich aus der Lage der Höhengrater der Vizinalfiguren zu den Kombinationskanten ( $10\bar{1}1$ ) : ( $01\bar{1}1$ ) erkennen, ob eine betrachtete Form positives oder negatives Rhomboeder ist (G. KALB und W. WITTEBERG, 1927). Die Beobachtung der Vizinalflächen kann in vielen Fällen auch über Zwillingsverwachsungen orientieren.

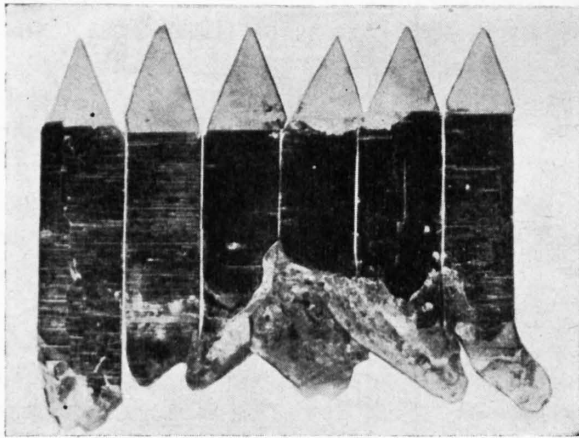


Abb. 3. **Pseudohexagonaler Habitus. Abwicklung.** Alle Rhomboederflächen  $\pm$  gleich groß. Trapezoederflächen klein. L-Quarz. Rauchquarz von Kleiner Mutsch, Etzlital, Fundort der Bristener. Länge 9,8 cm, Durchmesser 4 cm.

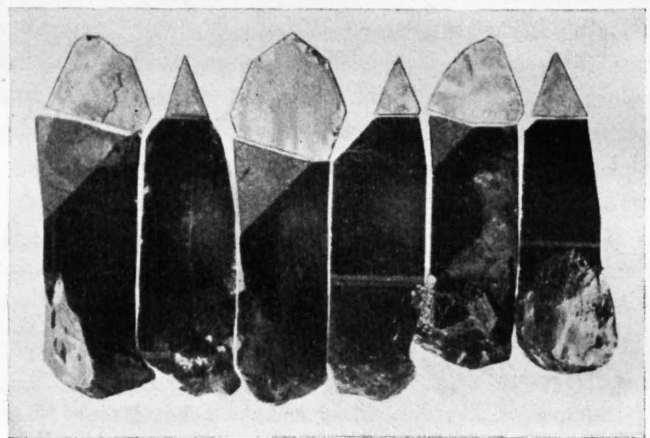


Abb. 4. **Trigonaler Habitus. Abwicklung.** Rhomboederflächen sehr unterschiedlich. Trapezoederflächen groß. L-Quarz. Hellbrauner klarer Quarzkristall von Sedrun, Tavetsch. Länge 6,7 cm, Durchmesser 3,2 cm.

**$\beta$ ) Trigonaler Habitus** („rhomboedrische Tracht“) Abb. 4, dabei unterscheiden sich positive und negative Rhomboeder deutlich in Größe und Ausbildung:  $r$  größer als  $z$ , meist glänzend;  $z$  weniger glänzend, oder matt. Auch beim Prisma lassen sich verschiedene Flächenentwicklungen auseinanderhalten. Die durch das Auftreten von steilen Rhomboedern hervorgerufene horizontale Streifung auf den Prismenflächen läßt die Prismenflächen zuweilen verschieden erscheinen, häufig sind sie treppenförmig, rauh.

Kristalle vom penninischen Gebiet weisen extrem trigonalen Habitus auf (Oberwallis, Tessin, Süd-Gotthard). Das Prisma tritt dabei gegenüber steilen Rhomboederflächen zurück, so daß die Kristalle sich gegen die Spitzen spindelförmig verjüngen.

Trigonale, deutlich rhomboedrische Ausbildung ist bei Zerrluftquarzen sehr verbreitet und von nahezu allen alpinen Vorkommen bekannt.

**$\gamma$ ) Gwendel.** Die gewundenen Quarze stellen Verwachsungen von im gleichen Sinn um einen kleinen Winkelwert gedrehten Subindividuen dar. Gwendel sind relativ selten, kommen jedoch in allen

zentralalpinen Vergesellschaftungen vor Leicht bis deutlich gefärbte Rauchquarze scheinen dabei etwas häufiger zu sein, doch sind durchaus farblose Gwendel auch vertreten.

δ) **Zepter-Kappenquarz.** Während violette Amethyste i. e. S. (siehe darüber S. 25) von schweizerischen Vorkommen nur spärlich bekannt sind, sind Zepter- und Kappenquarze, die offenbar den Amethysten i. w. S. nahestehen, ziemlich verbreitet. Am bekanntesten sind die Vorkommen von Tour de Duin bei Bex, ferner die von verschiedenen Fundstellen am Thunersee. Bei diesen Bildungen erfolgte die Kristallisation offenbar aus Lösungen, die neben  $\text{SiO}_2$  noch zahlreiche Stoffe in relativ starken Konzentrationen enthielten. Die oft unterbrochene Kristallisation und der schalige Bau werden hier zT. durch die anwesenden zahlreichen Lösungsgenossen hervorgerufen. Anders verhält es sich bei den Vorkommen von Zepter- und Kappenquarzen in den Zentralmassiven und im Gebiet der Penninischen Decken. Während bei den Bildungen in nicht metamorphen Sedimentgesteinen die Ausbildung als Zepter- und Kappenquarz oftmals geradezu charakteristisch für ein Vorkommen ist, zeigen bei den Zerrklüftbildungen der Zentralmassive meist nur wenige Kristalle die typische Ausbildung als Zepterquarz bzw. schaligen Bau und Ausbildung als Kappenquarz. Es scheint sich in beiden Fällen um späte Bildungen zu handeln; neben dem Einfluß von Lösungsgenossen hat jedenfalls die relativ niedrige Temperatur eine Rolle gespielt.

Durch diese vier Habitustypen ist die in der Natur auftretende Mannigfaltigkeit nur sehr summarisch zusammengefaßt. Für die Auswahl von alpinem Quarz für piezoelektrische Verwendung kann jedoch die Ausscheidung der vier Habitustypen genügen. Quarze vom pseudohexagonalen Habitus weisen vielfach komplizierte Verzwillingung auf, während Quarze von trigonalem Habitus in ihrem Bau meistens einfacher sind. Es ist dies in Übereinstimmung mit allgemeinen Überlegungen und auch mit frühern Untersuchungsergebnissen. Bereits G. ROSE (1844) gelangte nach Durchsicht der Berliner Sammlungsbestände zu der Ansicht, daß das „sechsgliedrige“ Aussehen des Quarzes durch Verzwillingung bedingt sei. Der Habitus gestattet aber nicht, zu unterscheiden, ob die Verzwillingung im Innern des Kristalls einen einfachen oder komplizierten Verlauf nimmt. In jedem Fall, zum mindesten für jede einzelne Vergesellschaftung, sind deshalb Untersuchungen über den Verlauf der Verzwillingung vorzunehmen. Gwendel haben sich im Prinzip als verwendbar für piezoelektrische Zwecke erwiesen. Die kleinen, mehr oder weniger kontinuierlichen Verdrehungen von einem Subindividuum zum nächsten, haben auf das elektrische Verhalten keinen erheblich störenden Einfluß. Die Orientierung der Gwendel ist streng einsinnig — entweder links- oder rechtsgewunden. Verzwillingung nach dem Dauphiné-Gesetz ist meist zurücktretend; Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz fehlt durchgehend. Bei Zepter- und Kappenquarz liegt immer Verzwillingung von Links- und Rechts-Quarz vor. Dazu kommt häufig noch ein schaliger, zelliger Bau, so daß Zepter- und Kappenquarze, wie auch typische Amethyste, für piezoelektrische Verwendung nicht brauchbar sind.

Eine Unterscheidung von Habitustypen kann natürlich nur bei Kristallen erfolgen, nicht aber bei Bruchstücken ohne genügend Bezugsflächen oder bei Geröll.

### c) Risse.

Es können drei verschiedene Arten von grobwahrnehmbaren Rissen auseinandergehalten werden: 1. durch die Struktur bedingte Spaltrisse (cleavage); 2. Absonderungsrisse (parting) — dabei folgt eine Art von Klüftung Diskontinuitätsflächen, wie etwa der Berührungsfläche von verzwillingten Teilen des Kristalls oder auch der Spur von einer Anhäufung von Einschlüssen; 3. Risse, die unabhängig von der Struktur zu verlaufen scheinen und die als unregelmäßiger Bruch (rupture) anzusehen sind.

α) **Spaltrisse.** Es ist eine verbreitete Meinung, daß Quarz überhaupt keine echte Spaltbarkeit aufweise (vgl. zB. R. B. SOSMAN, 1927, S. 488). Theoretisch sind beim Quarz Spaltrisse am ehesten parallel den Rhomboedern  $r$  und  $z$  zu erwarten. Das ist verschiedentlich experimentell bestätigt worden. MALLARD fand bei der Herstellung sehr dünner Quarzplatten parallel der Hauptachse und senkrecht (1010) ausgesprochene Spaltbarkeit in gut definierten Richtungen. Zwei dieser Spaltrich-

tungen verlaufen senkrecht zur Quarzplatte und bilden den Winkel von  $72^{\circ}26'$  miteinander; es entspricht dies den Rhomboederflächen. Außer diesen zwei Spaltbarkeiten, von denen die parallel (1011) offenbar die bessere ist, beobachtete MALLARD (1890) noch Spaltbarkeit parallel m und eine weitere parallel c. ICHIKAWA (1919) fand außer Spaltbarkeit nach den Rhomboederflächen und nach dem Prisma auch noch Spaltbarkeit nach der trigonalen Pyramide s und nach Trapezoederflächen. Spaltbarkeit parallel a (1120) wird von FAIRBAIRN (1939) vermutungsweise auf Kombination von Spaltbarkeit parallel den vier Rhomboedern (I und II, positiv und negativ) zurückgeführt.

Spaltrisse beeinträchtigen als grobe Diskontinuität die Verwendbarkeit von Quarzkristallen für piezoelektrische Zwecke. Andererseits kann das Auftreten von Spaltbarkeit bei Quarzstücken ohne kristallographische Begrenzung (Geröllen usw.) dazu benutzt werden, um eine angenäherte Orientierung vorzunehmen. Man geht hierbei von der Erfahrung aus, daß von den verschiedenen Spaltbarkeiten die nach r deutlicher ist als die nach z; die Spaltbarkeit nach den Rhomboederflächen r und z besser entwickelt ist als die nach dem Prisma m und daß Spaltbarkeit nach der Basis c nur gelegentlich und undeutlicher auftritt (W. PARRISH and SAMUEL G. GORDON, 1945).

Bei den alpinen Zerrkluftquarzen sind Spaltrisse keine Seltenheit (Abb. 5, 6). Die Reihenfolge in der Ausbildung der Spaltbarkeit in verschiedenen Richtungen ist offensichtlich die gleiche,

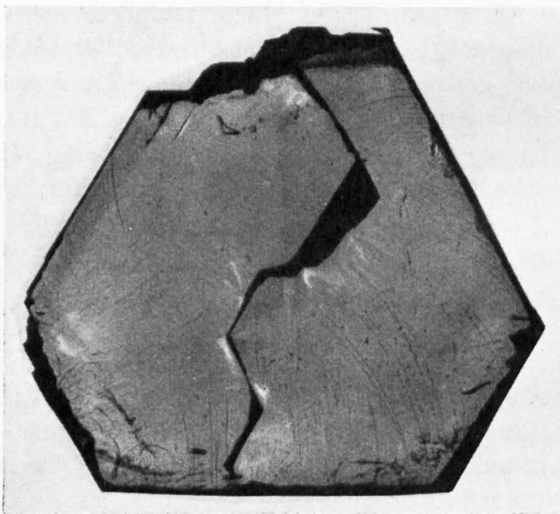


Abb. 5. Spaltrisse // Rhomboeder und Prisma. 1:1. Z-Schnitt, poliert, von Quarzkristall vom Schyenstock, Fellilücke. Länge 13,2 cm, Durchmesser 6,6 cm. Habitus pseudo-hexagonal. L-Quarz. Schlieren deutlich, in der Abbildung jedoch durch Einschlüsse und Kratzer etwas überdeckt.

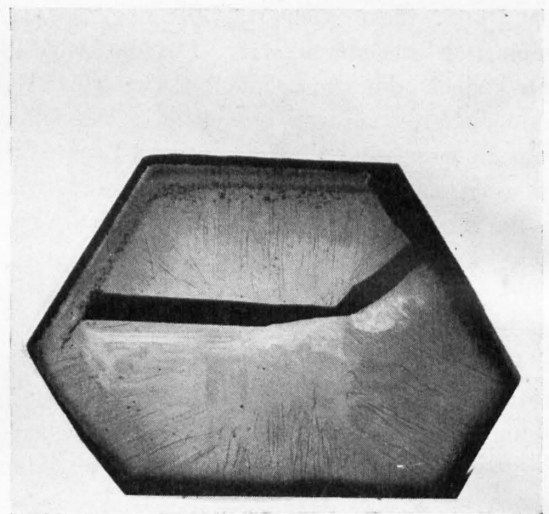


Abb. 6. Spaltrisse // Rhomboeder. 1:1. Z-Schnitt, poliert, von Quarzkristall von der Furka. Länge 25,7 cm, Durchmesser 8,1 cm R-Quarz. Schlieren sehr deutlich, auf der Abbildung als feine radiale Streifen erkennbar.

wie sie auch sonst angegeben wird. Viel verbreiteter als kristallographischen Richtungen folgende Risse sind allerdings unregelmäßig verlaufende Risse und Bruchlinien. Oftmals handelt es sich dabei um kurze Risse, die die Kristalloberfläche nicht erreichen. Diagnostisch hat das Auftreten von Spaltbarkeit bei den ja meist mit genügenden Bezugsflächen versehenen Zerrkluftkristallen keine Bedeutung. Hingegen ist die Spaltbarkeit wichtig als Hinweis auf das Vorhandensein von inneren Spannungen.

β) **Absonderungsrisse.** Bei den alpinen Quarzkristallen sind Absonderungsrisse eine überaus häufige Erscheinung. Es ist nötig, bei der Auswahl auch auf kleine Risse zu achten, da sich auch ganz unscheinbare Risse bei der Verarbeitung störend bemerkbar machen. Beim Schneiden kommen häufig Absonderungsrisse zum Vorschein, und zwar oftmals längs einer Anhäufung von Einschlüssen. Gelegentlich treten bei lamellarem Quarz besondere Spaltbarkeitsverhältnisse auf (J. M. MURDOCH and ROB. W. WEBB, 1938). Bei alpinen Zerrkluftquarzen scheint hingegen die subparallele Anordnung der Teilindividuen (Suturen) das Auftreten von Rissen nicht wesentlich zu begünstigen.



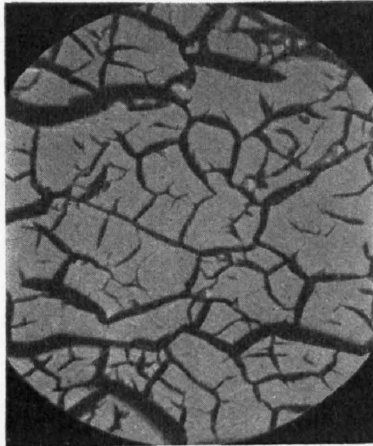


Abb. 7

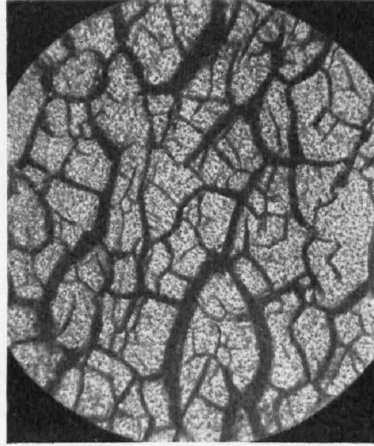


Abb. 8

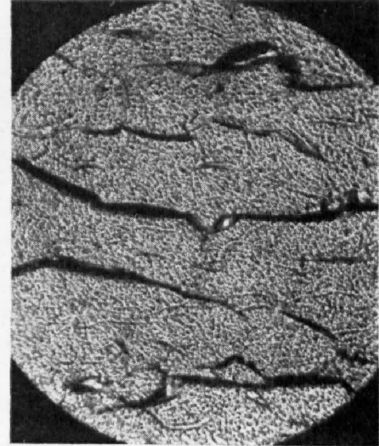


Abb. 9

Abb. 7. **Scharen von  $\pm$  geradlinigen Rissen auf Z-Fläche** nach Ätzung (mit HF ca. 20 %, 4 Std.), Vergrößerung 200:1, R-Quarz, Gotthard, Länge 11 cm, Durchmesser 4 cm, trigonaler Habitus, Suturen deutlich, auf den Rhomboederflächen Übergang in treppenförmige Absätze.

Abb. 8. **Scharen von Rissen auf Z-Fläche** nach Ätzung (mit HF ca. 40 %, 3 Std.), Vergrößerung 65:1, L-Quarz, Gotthard, Länge 8,5 cm, Durchmesser 3,6 cm.

Abb. 9. **Scharen von Rissen auf Z-Fläche** nach Ätzung (HF ca. 40 %, 4 Std.), Vergrößerung 65:1, R-Quarz, Gotthard. Gleicher Kristall wie bei Fig. 7.

7) **Bruchrisse.** Es ist wiederholt darauf hingewiesen worden, daß beim Quarz außer dem bekannten glatten bis muscheligen Bruch häufig feingeriffelte Bruchflächen auftreten. Das Aussehen dieser geriffelten Bruchflächen läßt an schalige Absplitterung von schmalen Anwachsstreifen denken. JUDD (1892) hat diese Erscheinung mit der Maschinenriffelung von Uhrwerken verglichen; er betrachtet diese Riffelung als unweigerliches Kennzeichen von Amethyst. Es ist dies freilich eine nicht zulässige Verallgemeinerung: nicht nur Amethyste weisen geriffelte Bruchflächen auf. Experimentell erhielt JUDD bei Druckbeanspruchung von Quarzkristallen (aus Brasilien und Madagaskar) sehr deutlich eine „cross ripplemarks“-artige Riffelung. Auf vertikalen Bruchflächen ließ sich erkennen, daß die Riffelung den Rhomboederflächen folgt. Auf Bruchflächen senkrecht zur Hauptachse zeigten sich Reihen von Lamellen parallel den Rhomboederflächen. Diese Lamellen sind häufig gebogen, verdreht oder klingen in scheinbar regelloser Weise aus. Ähnliche Erscheinungen sind an alpinen Quarzen häufig zu beobachten; man kann sich vorstellen, daß es sich dabei um alternierendes Auftreten von zwei Spaltrichtungen handelt. (Abb. 11a u. b).

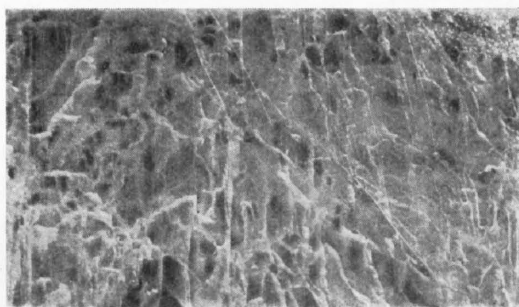


Abb. 10a

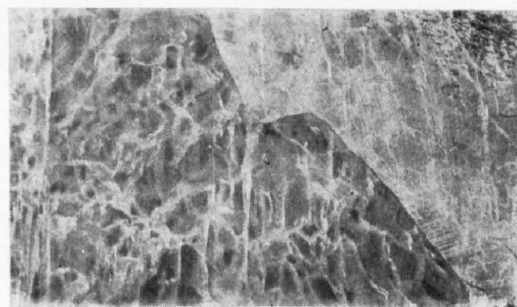


Abb. 10b

Abb. 10a. **Risse auf X-Fläche** nach Ätzung (HF ca. 40 %, 4 Std.), Vergrößerung 2:1, L-Quarz, Schyenstock, Fellilücke, Länge 13,2 cm, Durchmesser 6,6 cm, pseudohexagonaler Habitus. Spaltrisse parallel Rhomboeder und Prisma.

Abb. 10b. Dasselbe Präparat. Lichtquelle um ca. 30° gedreht. Die Risse setzen zT. an der Zwillingsgrenze ab.



Abb. 11a



Abb. 11b

Abb. 11. **Bruchrisse auf Z-Fläche** (Schmalseite von X-Plättchen) nach Ätzung (HF ca. 40 %, 6 Std.), Vergrößerung 18 : 1, L-Quarz, Schyenstock, Fellilücke. Gleicher Kristall wie bei Abb. 10.

Das Aussehen der Bruchfläche ist für die Beurteilung der Kohäsionsverhältnisse von Bedeutung und sollte daher bei der Auswahl von Quarzkristallen beobachtet werden. Man kann folgende drei Typen auseinanderhalten:

1. glatte, ebene Spaltrisse oder Klüftung,
2. glatter, muscheliger Bruch,
3. geriffelter Bruch.

Bei alpinen Quarzkristallen trifft man sehr häufig geriffelten Bruch an.

δ) **Innere Risse.** Innere Risse vermindern bei sonst brauchbaren Kristallen den verwendbaren Anteil und können die Verwendbarkeit überhaupt gänzlich in Frage stellen. Risse verlaufen teils oberflächennahe (wobei die unregelmäßig gebogenen Reißflächen nicht immer die Begrenzungsflächen des Kristalls erreichen), teils tiefer im Innern des Kristalls. Zweifellos sind die Risse auf Spannungen zurückzuführen; diese können durch mechanische, thermische und, von Einschlüssen ausgehend, auch durch chemische Einflüsse ausgelöst worden sein.

Für die praktische Beurteilung ist auf jeden Fall die Feststellung von Rissen, auch von ganz kleinen, von Bedeutung. Die Methoden, um Risse usw. in Quarzkristallen festzustellen, basieren durchgehend auf demselben Prinzip. Der Quarzkristall wird in Flüssigkeit mit Brechungsindex nahe 1.544 eingebettet und mit intensivem Licht betrachtet. Außer Rissen und Einschlüssen kommt dabei, wenn polarisiertes Licht verwendet wird, auch die Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz zum Vorschein. ARNULF (1931) empfiehlt, den Kristall gegen dunklen Grund mit monochromatisch polarisiertem Licht zu untersuchen. Das amerikanische Quarzinspektoskop besteht im wesentlichen aus einem Ölbad, in dem der Quarzkristall zwischen Polarisationsfiltern betrachtet werden kann (vgl. zB. S. G. GORDON, 1945).

Überblicken wir Häufigkeit und Ausmaß von grob wahrnehmbaren Reißbildungen aller Art, so erhalten wir den Eindruck, daß die alpinen Quarzkristalle in dieser Beziehung ungünstiger sind als etwa Brasilianer-Quarze. Die quantitativen Angaben über das mechanische Verhalten von Quarz erwähnen im allgemeinen den Fundort nicht. Die Kohäsionseigenschaften von Kristallen derselben Mineralart, aber von verschiedenen Entstehungsbedingungen, dürfen jedoch nicht ohne weiteres, wie physikalische Konstanten, einander gleichgesetzt werden, und zwar deshalb nicht, weil eine Vermehrung der Kristallbaufehler eine Abnahme der Kohäsion zur Folge hat. Die Kristallbaufehler, und zwar besonders die primären Baufehler im Sinne von SMEKAL (1934), hängen ihrerseits von den Kristallisationsbedingungen im weiteren Sinn ab, also auch von den Adsorptions- und Löslichkeitseigenschaften von mitanwesenden Fremdbausteinen.

#### d) Trübungen.

Die Ausdrucksweise „rein wie Bergkristall“ erscheint bei näherem Zusehen nicht berechtigt: in alpinen Quarzkristallen sind Trübungen aller Art außerordentlich verbreitet. In scheinbar ganz klaren Quarzkristallen, die an sich schon selten sind, kann man bei stärkerer Vergrößerung fast stets kleine Einschlüsse und Bläschen nachweisen. Für piezoelektrische Verwendung sind einzelne kleine Bläschen oder Fremdeinschlüsse in großen Präparaten nicht allzu störend. Bei kleinen Präparaten macht

hingegen ein Bläschen volumenmäßig schon einen beträchtlichen Anteil aus und kann die Schwingungseigenschaften bereits erheblich beeinflussen.

Man muß daher bei der Auswahl von Quarzkristallen auf Trübungen achten. In diese Kategorie von Erscheinungen gehören einzeln und in Reihen auftretende Fremdeinschlüsse, Flüssigkeitseinschlüsse, Hohlräume und Blasen („Fahnen“, „Schleier“); ferner auch die sogenannten Phantom-Erscheinungen, die auf äußerst feine, auf Anwachszone gehäufte Einschlüsse zurückzuführen sind. Bei den „blauen Fahnen“ und „blauen Nadeln“ handelt es sich um bisher nicht genau erklärbare Erscheinungen: geradlinige Wolken, die bei intensiver Beleuchtung blau erscheinen. Sehr wahrscheinlich ist die Blaufärbung durch kleine Einschlüsse von Rutil-Nadelchen bedingt; in diese Richtung weist eine Untersuchung der Blauquarze von einem ostpreußischen Findlingsblock (A. POSTELMANN, 1937). Blaufärbung ist bei gesteinsbildendem Quarz verschiedentlich an schweizerischen Gesteinen beobachtet worden, jedoch nicht an Zerrkluftquarzen. Es liegt nahe, daß zwischen der grobwahrnehmbaren Blaufärbung und dem Aufleuchten feinsten Einschlüsse im intensiven Lichtkegel nur ein quantitativer Unterschied besteht. GORDON (1945, S. 286) vermutet, daß die rauchblaue Farbe beim Durchgang eines Lichtbündels durch Quarzkristalle auf Lichtbeugung durch äußerst feine blaue Nadelchen zurückzuführen sei. Da es sich um eine kolloidale Massenerscheinung handelt, braucht die Eigenfarbe der kleinen Einschlüsse jedoch nicht blau zu sein.

### e) Einschlüsse.

Zwischen Trübungen, die durch mikroskopische oder submikroskopische, kolloidal disperse Einschlüsse hervorgerufen werden, und grobwahrnehmbaren Einschlüssen besteht kein prinzipieller Unterschied, sondern nur ein solcher nach der Größenordnung. Makroskopisch feststellbare Fremdeinschlüsse sind in alpinen Zerrkluftquarzen häufig. Es handelt sich dabei oft um sehr auffällige Erscheinungen, die daher schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Sammler und Mineralogen erregt haben. Die Einschlusmineralien, ebenso wie auch die in Vergesellschaftung mit dem Quarz auftretenden Mineralien, sind genetisch von Interesse. Es sei hier auf das Mineralienbuch (P. NIGGLI, J. KOENIGSBERGER, R. L. PARKER, 1940) verwiesen.

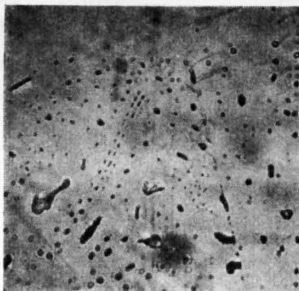


Abb. 12

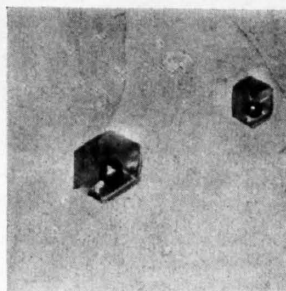


Abb. 13

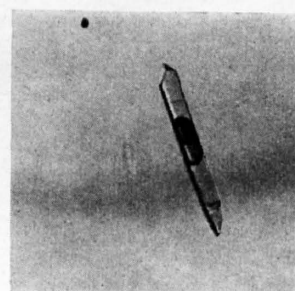


Abb. 14

Abb. 12. **Einschlüsse in Reihen**, Z-Schnitt. Vergrößerung 40:1. R-Quarz, Fellital. Durch Flüssigkeitseinschlüsse in Reihen sind Felder verschiedener Orientierung erkennbar. In der Durchsicht zeigt sich konzentrisch schaliger Bau.

Abb. 13. **Flüssigkeitseinschluß**, Z-Schnitt. Vergrößerung 160:1. R-Quarz, Furka.

Abb. 14. **Flüssigkeitseinschluß mit Libelle**. Vergrößerung 60:1. In X-Plättchen, L-Quarz, Schyenstock, Fellilücke. Gleicher Kristall wie bei Abb. 10 und 11. Längsrichtung der Einschlüsse mit negativer Kristallform parallel c.

Trübungen und Einschlüsse gröberer Art werden die Verwendbarkeit für piezoelektrische Zwecke ungünstig beeinflussen. Bei der Auswahl des Rohmaterials sind deshalb Quarzkristalle mit großen oder gehäuften Einschlüssen auszuschneiden bzw. als weniger geeignet zu bewerten (Abb. 12—17).



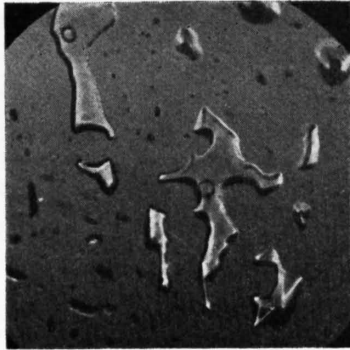


Abb. 15

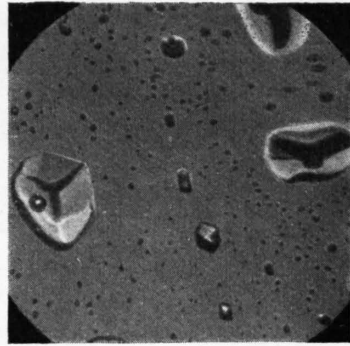
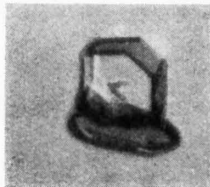


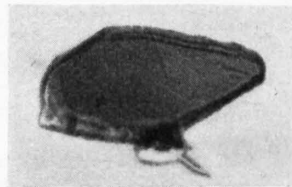
Abb. 16

Abb. 15. **Flüssigkeitseinschlüsse**, Z-Schnitt. Vergrößerung 55:1. R-Quarz, Fellital.

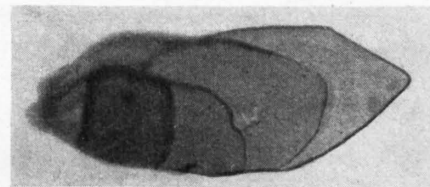
Abb. 16. **Flüssigkeitseinschlüsse**, Z-Schnitt. Vergrößerung 170:1, zT. mit Libelle. Deutliche Anklänge an negative Kristallformen.



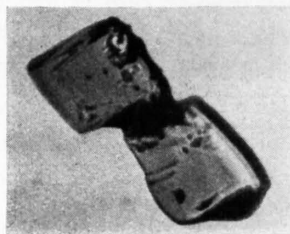
a



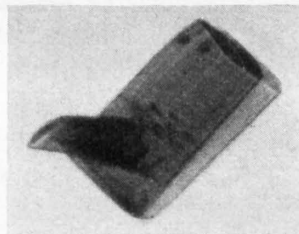
b



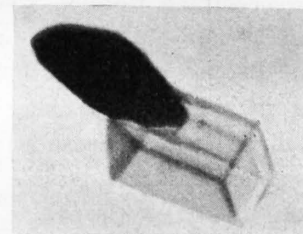
c



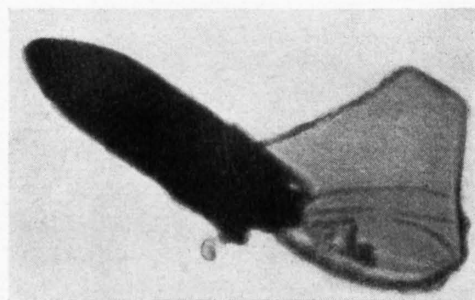
d



e



f



g

Abb. 17. **Mineraleinschlüsse aus L-Quarz**, Schyenstock. Vergrößerung 350:1.

a Anhydrit; b, c Chlorit; d, e Turmalin (mit Pleochroismus grün-dunkelbraun);

f Anhydrit und opakes Mineral; g Chlorit und opakes Mineral.

#### f) Verzwillingung.

„Un crystal de quartz homogène dans toute sa masse est une des plus grandes raretés minéralogiques connues“. Dieser Satz von DESCLOIZEAUX gilt heute noch wie vor 90 Jahren. Zur Feststellung der Verzwillingung benutzte DESCLOIZEAUX (1858) im Prinzip dieselben drei Methoden, die heute noch, zT. etwas verfeinert, angewendet werden. Er untersuchte die morphologische Ausbildung, ferner in Schnitten senkrecht zur Hauptachse das optische Verhalten und schließlich war ihm auch die Ätzmethode bekannt.

Als Zwilling bezeichnen wir zweiachsige gesetzmäßige Verwachsungen gleichartiger Kristalle. Beim Quarz wollen wir aus Zweckmäßigkeitsgründen noch unterscheiden zwischen Verwachsungen mit parallelen Hauptachsen und Verwachsungen mit nicht parallelen Hauptachsen.

Verzwilligung muß sich störend bemerkbar machen. Denn wenn zwei Individuen in Zwillingstellung im elektrischen Feld angeregt werden, müssen Schwingungen in verschiedenen Richtungen erfolgen, die sich gegenseitig beeinflussen und teilweise aufheben werden.

**α) Verwachsungen mit parallelen Hauptachsen.** Bei der Prüfung von Quarzkristallen in Hinsicht auf ihre piezoelektrische Verwendbarkeit sind Verwachsungen mit parallelen Hauptachsen von großer Bedeutung: sie sind nicht, wie Verwachsungen mit nichtparallelen Hauptachsen, ohne weiteres feststellbar und vor allem sind sie außerordentlich verbreitet. Wenn DESCLOIZEAUX auf die Häufigkeit der Zwillingbildung hinwies, so hatte er jedenfalls besonders Zwillinge mit parallelen Hauptachsen im Auge.

Es sind folgende Verzwilligungen mit parallelen Hauptachsen zu nennen:

1. Dauphiné-Gesetz (= Schweizergesetz): Individuum I in Drehstellung um  $180^\circ$  um die Hauptachse  $c$   $[0001]$  zu Individuum II; Drehungssinn der beiden beteiligten Individuen ist gleich ( $RR'$ ;  $LL'$ ).
2. Brasilianer-Gesetz: Individuum I steht spiegelbildlich zu Individuum II; Zwillingsebene  $\{11\bar{2}0\}$ ; Gesetz a: Individuum I spiegelbildlich zu Individuum II Zwillingsebene  $(0001)$ .
3. Komplex Dauphiné-RL: Individuum I in Drehspiegelstellung zu Individuum II; Drehungssinn der beiden beteiligten Individuen entgegengesetzt ( $R'L$ ;  $L'R$ ).

Bei der Dauphiné-Verzwilligung ist Quarz von nur einem Drehungssinn, bei Brasilianer-Verzwilligung ist Quarz mit entgegengesetztem Drehungssinn beteiligt. R- und L-Quarz sind schon in ihrer Struktur durch den Drehungssinn der Schraubenachse verschieden. An mehr oder weniger einheitlichen Quarzkristallen ist durch Auszählung mehrfach festgestellt worden, daß R- und L-Quarz gleich häufig auftreten. Man muß aus der Tatsache, daß gleichsam razemische Verzwilligung von R- und L-Quarz (etwa Quarze ohne optisches Drehungsvermögen, „Amethyste“ i. w. S.) nicht die Regel bildet, schließen, daß die Anlagerung von Teilchen mit gleichem Drehungssinn beim Wachstum von Quarz im allgemeinen leichter erfolgt. Offensichtlich entstehen nur unter besondern Kristallisationsbedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration, Lösungsgenossen usw.) R-L-Verwachsungen.

Genauer gesehen sind bei den R-L-Verwachsungen auseinanderzuhalten: 1. Zwillingsebene parallel der Basis  $(0001)$ , Gesetz a. 2. ZE eine Ebene parallel der Prismenzone. Hier sind zwei Fälle möglich. Entweder die elektrischen Achsen sind gleichgerichtet; dann enthalten die Symmetrieebenen die elektrischen Achsen, dh. sie gehen durch die Prismenkanten. ZE  $\{10\bar{1}0\}$ . Oder die elektrischen Achsen in den zwei in Zwillingstellung befindlichen Teilen sind entgegengesetzt gerichtet: die ZE ist dann senkrecht zu einer elektrischen Achse. ZE  $\{11\bar{2}0\}$ . Dies ist die häufigere Art von R-L-Zwilling beim Quarz; sie ist als Brasilianer-Zwilling bekannt.

**β) Verwachsungen mit nichtparallelen Hauptachsen.** Als relativ verbreitete Erscheinung ist Verzwilligung nach dem Japaner-Gesetz zu nennen. Diese ist dadurch bestimmt, daß die Zwillingsebene durch eine Rhomboederkante geht und mit den Flächen auf beiden Seiten der Kante gleiche Winkel bildet. Ferner gehören hierher noch eine Anzahl neu von ZYNOEL (1912) aufgestellter Zwillingsgesetze, von denen aber offenbar nur ein Teil gesetzmäßige Verwachsungen darstellt.

Im Zusammenhang mit unsern Untersuchungen werden Verwachsungen mit nichtparallelen Hauptachsen, ob sie nun als gesetzmäßig oder als zufällig anzusehen sind, als nicht günstig ausgeschieden.

Die Bezeichnungen Dauphiné-Zwilling und Brasilianer-Zwilling sind eingeführt und üblich und es empfiehlt sich deshalb, sie beizubehalten. Aber sie sind weder historisch noch sachlich einleuchtend. Denn als *macle du Dauphiné*, genauer *la-Gardette-en-Dauphiné*, hatte DESCLOIZEAUX die Verwachsung zweier Kristalle parallel einer Rhomboederfläche bezeichnet, bei welcher die Hauptachsen der beiden Individuen einen Winkel von  $84^\circ 33'$  bilden; diese Zwillingbildung wird jetzt als Japaner-Gesetz bezeichnet. Und die „Brasilianer“-Verzwilligung ist bei Quarzen von Brasilien vielleicht nicht häufiger als anderswo.

In der englischen und amerikanischen Literatur, besonders in der technischen, trifft man noch folgende Bezeichnungen an, die mit Dauphiné bzw. Brasilianer gleichbedeutend sind:

Dauphiné  
orientational twinning  
electrical

Brasilianer  
chiral twinning  
optical

combined twinning  
compound optical twin

Die Bezeichnung „orientational“ wird davon abgeleitet, daß bei Dauphiné-Verzwillingung ein Teil des Kristalls  $180^\circ$  um die c-Achse in bezug auf den übrigen Teil des Kristalls gedreht erscheint. Die Bezeichnung „elektrischer“ Zwillung wird damit begründet, daß beim Dauphiné-Zwillung in den zwei Teilen des Kristalls die elektrischen Achsen in entgegengesetzter Richtung liegen.

Brasilianer-Verzwillingung wird „chiral“ nach dem griechischen Wort für Richtung bezeichnet, womit angedeutet werden soll, daß Individuen mit verschiedenem Drehungssinn miteinander verwachsen sind. Die Bezeichnung „optischer“ Zwillung schließlich soll darauf hinweisen, daß die Brasilianer-Verzwillingung mit optischen Methoden festgestellt werden kann.

Bei der Prüfung auf Verzwillingung wurde das Rohmaterial zunächst nach morphologischen Gesichtspunkten durchgesehen. R-L-Verzwillingung ist bei alpinen Quarzkristallen morphologisch nur selten deutlich feststellbar (C. FRIEDLAENDER, 1948). Sowohl Brasilianer-Gesetz wie auch Gesetz a sind bei alpinen Quarzkristallen beobachtet worden, jedoch nur in Verknüpfung mit Verzwillingung nach dem Dauphiné-Gesetz (Abb. 18, 19, 20).

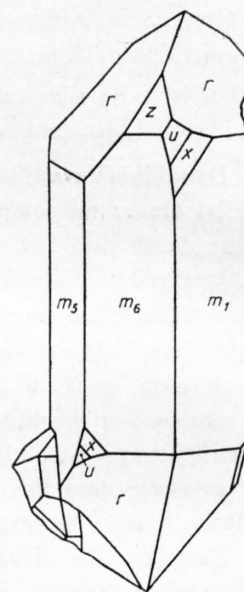
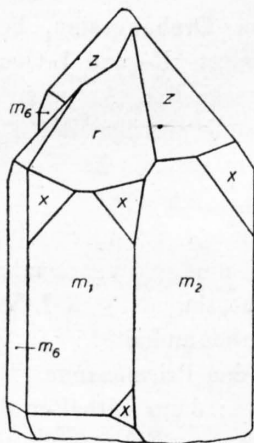


Abb. 18. Morphologisch erkennbare R-L-Verzwillingung.

Abb. 18a. Rauchquarz Tavetsch, Wiser-Sammlung 2409, ca. natürliche Größe, zeigt x-Flächen L und R.

Abb. 18b. Bergkristall Maderanertal, Wiser-Sammlung 2134, ca. 2:1, zeigt oben Trapezoederflächen L, unten R.

Ätzuntersuchung einer großen Anzahl alpiner Quarzkristalle hat gezeigt, daß bei einem hohen Prozentsatz der Kristalle, wenigstens in kleinen Bereichen, als Satellit-Kristall im Sinn von GAUDEFREY (1933), R L-Verzwillingung vorliegt. Es sind gesetzmäßige Anlagerungen von Quarz von abweichendem Drehungssinn, die in einem späten Stadium der Kristallisation erfolgten. Die dabei beteiligten Individuen verschiedenen Drehungssinns sind auch nicht annähernd in gleicher Menge im Zwillung vertreten.

Ganz anders verhält es sich mit der Dauphiné-Verzwillingung. Sie ist in mehr oder minder intensiver Weise praktisch an allen zur Untersuchung gelangten alpinen Quarzkristallen vertreten. Die an einem Zwillung beteiligten Individuen liegen meistens in annähernd gleichen Mengen vor.

Dauphiné-Verzwillingung kann bekanntlich am Auftreten von akzessorischen Flächen (x, s) an benachbarten Kanten und in derselben Richtung erkannt werden; ferner läßt häufig natürliche Ätzung auf den Rhomboeder- und Prismenflächen auf Dauphiné-Verzwillingung schließen.

Wenn der Habitus ausgesprochen hexagonal ist, muß Dauphiné-Verzwillingung als wahrscheinlich angenommen werden, auch wenn diese sichern Merkmale fehlen.



Aus der Beobachtung von äußern Merkmalen läßt sich somit in vielen Fällen Dauphiné-Verzwilligung feststellen. Über das Ausmaß der Verzwilligung, dh. über das Verhältnis, in dem sich volumenmäßig die zwei beteiligten Individuen in dem betrachteten Kristall vorfinden, sowie über den räumlichen Verlauf der Zwillingsgrenzen innerhalb des Kristalls lassen sich jedoch im allgemeinen nach Beobachtungen von nur äußern Merkmalen keine genauen Angaben machen. Durchleuchten, Betrachten in polarisiertem Licht usf. führt gleichfalls zu keinem Ergebnis; deshalb stellt die Anwendung von quartz inspectoscope oder ähnlichen Einrichtungen keine geeignete Methode für die Untersuchung von alpinen Quarzkristallen auf Verzwilligung dar.

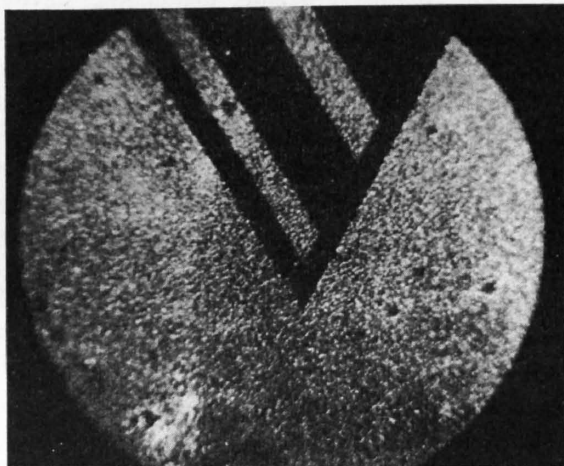


Abb. 19

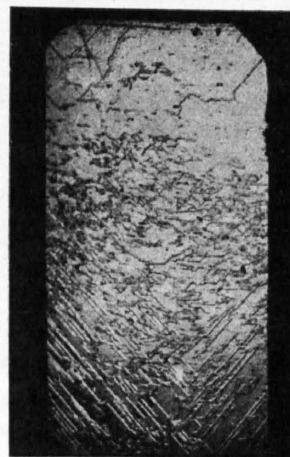


Abb. 20

Abb. 19. **Brasilianer-Verzwilligung** auf Z-Fläche, nach Ätzung mit HF. Vergrößerung 18:1. Fellital.

Abb. 20. **Prismenfläche** mit symmetrisch angeordneten Anlagerungen von Fremdmineral. — Vergrößerung ca. 4:1. Bergkristall „Gotthard“, Sammlung Wiser Nr. 2133.

Verzwilligung ist für das piezoelektrische Verhalten störend. Dennoch sollte ein sonst nicht ungünstig erscheinender Kristall, an dem Verzwilligung erkennbar ist, noch nicht sofort ausgeschieden, sondern zur nähern Untersuchung weitergeleitet werden. Vielfach lassen sich nämlich in verzwilligten Kristallen Bereiche abgrenzen, die für piezoelektrische Verwendung in sich genügend einheitlich sind.

#### g) Färbung.

Die Färbung hat keinen Einfluß auf die Verwendbarkeit von Quarzkristallen: farbloser und braun gefärbter Bergkristall — sogenannter Rauchquarz, ferner auch schwarzbrauner Morion erwiesen sich unterschiedslos gleich gut verwendbar. Amethyste sind hingegen als R-L-Verwachsungen, für piezoelektrische Zwecke nicht brauchbar, ob sie nun violett oder anderswie gefärbt sind.

#### h) Amethyst.

Die Bezeichnung Amethyst hat im Laufe der Zeit eine eigentümliche Begriffswandlung durchgemacht. BREWSTER (1823) war nach Untersuchung einer größeren Zahl senkrecht zur optischen Achse geschnittener brasilianischer Amethyste zu der Anschauung gelangt, Amethyst weiche in seinem Bau grundsätzlich von Quarz ab. Der Name Amethyst wurde hierbei unabhängig von der Farbe gebraucht. BREWSTER stellt fest, daß Amethyste in seinem Sinne sowohl violett wie auch gelb, grün und völlig farblos sein können. Seine Unterscheidung beruht auf Eigentümlichkeiten im Bau. Er beobachtete in Schnitten von Amethysten in Sektoren, die an alternierenden Prismenkanten beginnen und die V-förmig gegen das Zentrum zulaufen, feine Streifen mit abwechselnden Polarisationsfarben. BREWSTER kannte keine Nikols: um polarisiertes Licht zu erhalten verwendete er Präparate aus Achat,

Turmalin und auch Calcit. Um so bemerkenswerter ist, daß er diese feinen Streifen als alternierende Partien von R- und L-Quarz („direct“ und „retrograde“) erkannte, und bemerkte, daß diese Lagerstruktur vielfach in wenig regelmäßiger Anordnung auftritt. Nach BREWSTER ist da, wo die violette Färbung auftritt, die Farbe auf die Teile beschränkt, die aus R-L-Lagen zusammengesetzt sind. Besonders Schnitte parallel den Rhomboederflächen zeigen lagigen Bau: zwischen den Lagen von R und L sind jeweils dunkle Streifen zu sehen. JUDD (1892) konnte bei der Untersuchung von Amethyst — ohne Fundortangabe — im polarisierten konvergenten Licht bei einigen breiteren Lamellen beobachten, daß alternierende Lamellen entgegengesetzte Drehung zeigen: bei Überlagerung von R und L werden Airysche Spiralen gebildet. JUDD betrachtet auch die Riffelung auf Bruchflächen von Quarz als unweigerliches Zeichen dafür, daß es sich um Amethyst handle, unabhängig davon, ob die Stücke violett, gelb, orange, olivgrün oder farblos sind. Er beobachtet die oft auffälligen Unterschiede im Aussehen der Bruchflächen von Quarzkristallen richtig; es muß aber betont werden, daß nicht nur Amethyste geriffelte Bruchflächen zeigen.

Aus neuerer Zeit sind die Ergebnisse von DUFET (1890) im Zusammenhang mit der Frage der Abgrenzung der Amethyste von Quarz erwähnenswert. DUFET fand bei einem als Vergleichsstück dienenden Quarz, dessen Fundort nicht angegeben wird, für Na-Licht  $n_{\omega}$  1,54421. Bei Rauchquarz fand er geringere Lichtbrechung, bei Amethyst jedoch immer höhere Lichtbrechung als bei farblosem Quarz. Und zwar in Einheiten der fünften Dezimale

	(fünfte Stelle)
Amethyst, dunkel, gleichmäßige Färbung, schief zur Achse	+ 4.39
Amethyst, mit optischen Anomalien und überlagerten Streifen von trigonaler Symmetrie, senkrecht zur Achse	+ 4.89
Amethyst, hell, homogen	+ 6.43
Amethyst, hell, gemengt mit fettem Milchquarz	+ 4.91

(Die Stellen nach dem Komma sind nicht mehr als sicher anzusehen.)

Diese Befunde stimmen gut überein mit noch neueren Angaben von TROMMSDORFF (1937). Die Untersuchungen von TROMMSDORFF geben der Anschauung, daß es sich bei einheitlichem Amethyst um eine von Quarz i. e. S. abweichende Substanz handelt, eine gewisse Stütze. TROMMSDORFF betrachtet Amethyst als eine besondere, chemisch von Quarz verschiedene Substanz, die in der Natur allerdings stets mit Quarz verwachsen vorkommt. Wie DUFET findet er bei Amethyst höhere Lichtbrechung als bei Quarz, ferner ebenfalls stärkere Doppelbrechung. Kennzeichnend ist nach ihm ein Gehalt an  $B_2O_3$ ; er vermutet eine isomorphe Beimengung von  $Si_2O_4$ ,  $BPO_4$ . Die Unterschiede in der Lichtbrechung waren bei den von TROMMSDORFF untersuchten Amethystpräparaten fast durchgehend so groß, daß schon mit bloßem Auge eine Schlierigkeit wahrnehmbar war. An den Grenzen der niedriger lichtbrechenden Quarzlamellen zu den höher brechenden Amethystlamellen kann die Beckesche Linie festgestellt werden. Nach TROMMSDORFF sind die Amethystlamellen sogar optisch zachsigt, mit Achsenwinkel zwischen 2 und 32°; die Größe des Achsenwinkels ist nicht durch den Grad des  $BPO_4$ -Gehaltes und die Tiefe der Färbung bedingt. In der Richtung der c-Achse ist Amethyst stets pleochroitisch. Die Amethystkristalle zeigen einen Aufbau aus Zwillingslamellen, mit entgegengesetzt drehenden Teilen. Diese Zwillingsbildung tritt zwar bei der Untersuchung von Amethystkristallen am auffälligsten in Erscheinung, ist aber nach TROMMSDORFF von den verschiedenen Merkmalen das am wenigsten charakteristische. Lamellare Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz kommt auch sonst bei Quarz vor. Nach MARTINI (1905) wäre übrigens die vielfach geradezu als Amethyststruktur bezeichnete Zwillingsbildung nicht ausnahmslos bei allen Amethysten entwickelt; ein von ihm untersuchter Amethyst aus Uruguay erwies sich nämlich als optisch einheitlich.

Charakteristisch für die Unterscheidung von Amethyst von Quarz sind nach TROMMSDORFF:

Borgehalt: bis  $\frac{1}{10}\%$   $B_2O_3$  (spektroskopisch bestimmt), wahrscheinlich als  $BPO_4$

geringere Dichte

Dichte

Quarz Val Russein	2.6508 ± 0.0002
Quarz Carrara	2.6506 ± 0.0002
Amethyst Brasilien	2.6496 ± 0.0002

höhere Lichtbrechung (bei Amethyst und auch bei Rosenquarz):

	$\omega$	$\varepsilon$
Quarz	1.5442	1.5533
Amethyst	1.5448 bis 1.5453	1.5539

höhere Doppelbrechung (bisher nur bei Amethyst beobachtet):

Quarz	$\varepsilon - \omega$	0.009123
Amethyst	$\varepsilon - \omega$	0.009152 Differenz: 0.000029.

Zweiachsigkeit und Zonarbau (bisher nur bei Amethyst bekannt), Zonar- und Sektorbau, mit anomaler Zweiachsigkeit bis zu  $32^\circ$ .

Zweiachsigkeit und Sektorbau (auch bei gewöhnlichen Quarzen), Zwillingsbau nach dem Brasilianer-Gesetz.

In bezug auf die Zwillingsbildung unterscheidet TROMMSDORFF vier Typen von Amethyst: 1. Brasilianer-Typ, 2. Schemnitzer-Typ, 3. Zepterquarz-Typ, 4. Peiner-Typ. Diese Einteilung erscheint jedoch nicht sehr überzeugend. Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz ist bei Amethystkristallen praktisch immer vorhanden.

WEIL (1930, 3) hält zwei verschiedene Erscheinungsformen von Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz auseinander. Im ersten Fall wiederholen sich in Schnitten senkrecht zur Trigyre neutrale Kompensationslamellen von R- und L-Quarz parallel dem Prisma  $(10\bar{1}0)$  mehr oder weniger, wie bei gewöhnlichem Quarz. Im zweiten Fall stehen die Schichten ohne optische Aktivität senkrecht zu den Prismenflächen und ergeben im Innern sternförmige Gebilde. Beide Arten können zusammen am selben Kristall auftreten. Liegt in einem Schnitt nur Typ 1 vor, so kann man doppelbrechende Schichten parallel  $(10\bar{1}0)$  feststellen. Die Auslöschungsschiefe ist variabel; bis zu  $30^\circ$  in bezug auf die Prismenfläche. Der Achsenwinkel  $2V$  erreicht  $30^\circ$ . Der optische Charakter ist nach WEIL vorwiegend negativ; die zwei Enden einer Lamelle können jedoch verschiedenen Charakter aufweisen. Beim andern Typ zeigt sich Doppelbrechung in Schnitten senkrecht zur Trigyre durch Lamellen (plages) senkrecht zu den Prismenflächen. Amethyste dieser Art zeigen häufig natürliche Ätzfiguren und Ätzkanäle, analog denen, die durch rasche Ätzung mit konzentrierter HF auf Quarzen mit Riffelung (guillochage) hervorgerufen werden können.

Durch Beobachtung des Verschwindens der Libellen von Flüssigkeitseinschlüssen in Amethyst aus Brasilien bestimmte TROMMSDORFF dessen Bildungstemperatur auf  $170^\circ$ . MÜGGE (1911 und 1932, 2) kommt durch andere Überlegungen und durch Beobachtung des Verlaufs der Zwillingsgrenzen zum Schluß, daß die Amethyste bei relativ niedriger Temperatur gebildet wurden.

Bei der Verwachsung enantiomorpher Kristalle in Parallelstellung ist es naheliegend, an die Bildung razemischer und pseudorazemischer Körper zu denken (O. MÜGGE, 1911). Bei Quarz aus Schmelzfluß sind Verwachsungen von R- und L-Quarz fast unbekannt. Bergkristalle aus Zerrklüften, deren Bildung nach KOENIGSBERGER oberhalb  $300^\circ$  liegt, zeigen selten intensive R-L-Verwachsung. Quarze aus nicht metamorphen Sedimenten (Bramsche, Hagen in Westfalen, Suttro, Porretta, Bex) weisen stets sehr komplizierte Verwachsungen dieser Art auf. Daraus kann man wohl schließen, daß die Razemisierung der  $\text{SiO}_2$  bei hoher Temperatur geringer ist als bei gewöhnlicher.

Spätere Beobachtungen führten dann MÜGGE (1932, 2) zur Erkenntnis, daß Quarze, die außer nach dem Dauphiné-Gesetz auch nach dem Brasilianer-Gesetz verzwillingt sind, viel häufiger auftreten als gewöhnlich angenommen wird. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz, als zusätzliche Erscheinung neben Dauphiné-Verzwillingung, bei alpinen Zerrkluft-Bergkristallen eine recht verbreitete Erscheinung ist. Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz tritt dabei allerdings zumeist erst in der letzten Wachstumsphase auf; es steht dies im Einklang damit, daß beim Quarz R-L-Verwachsung als Anzeichen niedriger Bildungstemperatur gelten kann.

Die 1823 von BREWSTER geforderte Abgrenzung von Amethyst und Quarz wird also, auf Grund von andern Beobachtungen und von andern Gesichtspunkten ausgehend, wieder schärfer gestaltet. Dabei wird übereinstimmend festgestellt, daß die violette Färbung kein sicheres Unterscheidungsmerkmal bietet — in der Natur kommen farblose und in verschiedenen Tönungen gefärbte Amethyste vor.



Daß die Färbung kein maßgebliches Kriterium zur Unterscheidung darstellt, geht schon daraus hervor, daß sie sich durch verschiedene Arten von Bestrahlung beeinflussen läßt.

Nach TROMMSDORFF tritt die Farbe — bzw. die Anfärbbarkeit durch Bestrahlung — nur in den Amethystlamellen auf, nicht aber in den Quarzlamellen. Die prinzipielle Unterscheidung ist nach ihm wie folgt so zu formulieren: Amethyst ist eine Abart von Quarz, bei der gesetzmäßig geordnete Lamellen von abweichendem Chemismus und abweichenden optischen Eigenschaften in normalen Quarz eingelagert sind. Seine Angaben beziehen sich zT. auf Amethystsubstanz i.e.S. (Lichtbrechung, Doppelbrechung), zT. aber offensichtlich auf die Gesamterscheinung der Kristalle (Gehalt an Bor, spez. Gewicht).

Diese Unterscheidung von Amethystsubstanz und Amethystkristall bringt somit Unklarheit — obgleich sie, streng genommen, ihre Berechtigung hat. Von praktischen Erwägungen aus scheint es zweckmäßig, an der gebräuchlichen Bezeichnungsweise festzuhalten, nach der ausschließlich die violette Varietät von Quarz Amethyst benannt wird. Es ist dies auch im historischen Sinn richtig, denn der Name Amethyst ist eine sehr alte Bezeichnung für die violette Varietät von Quarz. Diese Bezeichnung ist enger als die auf Grund von physikalischen und chemischen Merkmalen geforderte Abgrenzung, die nicht auf die Farbe abstellt. Ein violetter Amethyst scheint, soweit bis heute bekannt, stets die Eigenschaften der Amethyste im weiteren Sinn, wie sie etwa von TROMMSDORFF aufgeführt werden, zu besitzen; umgekehrt braucht ein Amethyst i.w.S. (Lamellenbau, B-P-Gehalt usw.) keine violette Färbung aufzuweisen.

Für piezoelektrische Verwendungszwecke kommt Amethyst von vorneherein nicht in Frage, denn die Verwachsung von Lamellen von verschiedenem Drehungssinn muß die piezoelektrischen Eigenschaften stark zerstörend beeinflussen.

Amethyste werden deshalb bei der Auswahl von Material für Piezoquarz ausgeschieden. In der Schweiz sind übrigens typische Amethyste nicht sehr verbreitet. Im zentralalpinen Gebiet sind lediglich etwa 20 bedeutendere Fundorte bekannt geworden (P. NIGGLI, J. KOENIGSBERGER, R. L. PARKER, 1940, S. 406). Wenn wir die kappenquarzartigen Kristalle hinzurechnen, die als Amethyste i.w.S. angesehen werden können, so ist die Zahl der bekannten Fundpunkte über 30.

Die schweizerischen Vorkommen von Amethyst verteilen sich auf die von PARKER ausgeschiedenen sieben Teilgebiete von Aarmassiv und Gotthardmassiv (P. NIGGLI, J. KOENIGSBERGER, R. L. PARKER, 1940, S. 116); ferner sind Amethyste aus dem Tessin, aus dem Gebiet zwischen Binnental und Simplon, vom Berninamassiv, aus dem Gebiet der Aiguilles-Rouges und dem Mont-Blanc-Massiv sowie aus dem Gebiet der Helvetischen Decken bekannt. Bei der Durchsicht einer Anzahl schweizerischer mineralogischer Sammlungen konnte ich Amethyste von verschiedenen schweizerischen Fundorten feststellen. Die meisten liegen im Gebiet von Aarmassiv und Gotthardmassiv. Es sei hier eine Aufzählung schweizerischer Amethyst-Fundorte angeführt, wobei die im Mineralienbuch (P. NIGGLI, J. KOENIGSBERGER, R. L. PARKER, 1940, S. 116) angegebene Gliederung in Teilgebiete zugrunde gelegt wurde.

#### I. Fundorte im Aarmassiv und Gotthardmassiv:

1. Maderanertal, spez. Steintal, ferner Gurtellen.
2. Guttannen, Im Ijeizel, Rotlani (Lötschental).
3. Fellital — Ginf, spez. Schattig-Wichel.
4. Göscheneralp — Grimsel: spez. Schöllenen, Unteraargletscher, Oberhasli, Gelmeralp, Sidelhorn, Löffelhorn, Zinkenstock. Die Amethystkehle am Zinkenstock gehört offenbar zu den bedeutenderen Vorkommen.
5. Oberwallis — Urserental: „Oberwallis“, Oberwald, Bieligergrat, Baltschiedertal, Fiesch.
6. Tavetsch — Vorderrheintal: spez. Val Strim.
7. Gotthardpaß — La Greina: „Gotthard“, Poncione di Laghetto, Alpe Fiendo, Sella, Sasso, V. Tremola.

#### II. Fundorte im Aiguilles-Rouges- und Mont-Blanc-Massiv:

Man findet etwa die Fundortsvermerke Aiguille d'Améthyste, ferner Trient, wobei es sich offenbar um Funde handelt, die während des Baues des Stollens Trient-Châtelard gemacht wurden.

#### III. Berninamassiv:

Ein typischer violetter Amethyst mit dem Fundortsvermerk „Berninamassiv“ wurde in der Sammlung der Abtei St-Maurice angetroffen. Die Etikettierung ist möglicherweise unzutreffend.

#### IV. Fundorte im Gebiet der Penninischen Decken:

Einzelne Funde im V. Piora und V. Bedretto.

Binnental — Simplon: „Binnental“, Steinentalp, Gibelbach, Cherbadung, Griespaß, Simplontunnel, zB. spez. km 4.923 vom SW-Portal.

#### V. Fundorte im Gebiet der Helvetischen Decken:

Hier handelt es sich vorwiegend nicht um eigentliche Amethyste, sondern um Kappenquarze.

V. Diablerets, Tour de Duin, bei Bex — ein ergiebiges Vorkommen von Kappenquarz von Porretta-ähnlichem Typus, Rawyl, Ärmighorn, Kiental, Faulhorn, Bonderspitz bei Adelboden, ferner Merligen, Därliken, Leißingen und Herbrig am Thunersee.

Die Färbung ist sowohl in Amethysten wie in Rauchquarz häufig in verschiedenen Segmenten verschieden und auch etwa zonar. Durch Bestrahlung kann bekanntlich die Färbung beeinflusst werden: farbloser Bergkristall wird durch Bestrahlung mit Radium- und Röntgenstrahlung bräunlich; durch darauffolgende Bestrahlung mit Ultraviolett geht die Färbung etwas zurück.

Durch Häufung kleiner Einschlüsse gefärbte Quarze, die meist trübe erscheinen, sind prinzipiell als nicht günstig anzusehen.

#### i) Drehungssinn.

Sowohl Rechts-(R-) als Links-(L-)Quarz lassen sich unterschiedslos für piezoelektrische Zwecke verwenden. Bei der Anfertigung von orientierten Präparaten kann es jedoch von Bedeutung sein zu wissen, ob man R- oder L-Quarz vor sich hat.

Wenn bestimmte akzessorische Flächen am Kristall beobachtet werden können, ist es ohne weiteres möglich, R- und L-Quarz zu unterscheiden. Das Auftreten von Trapezoederflächen ist daher sorgfältig zu beobachten. Nach der am häufigsten auftretenden Form dieser Art  $\{51\bar{6}1\}$ , wird vielfach von x-Flächen gesprochen, auch wenn es sich um Trapezoederflächen anderer Lage handelt. Zuweilen für sich allein, ohne gleichzeitiges Auftreten von Trapezoederflächen, vorliegende Bipyramiden, zB.  $(11\bar{2}1)$  s, gestatten die Bestimmung des Drehungssinnes nur dann, wenn eine Streifung der Kante  $m-s-r$  parallel verläuft.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Drehungssinnes bieten natürliche Ätzfiguren auf den Prismenflächen (s. S. 54). Durch die Beobachtung von Vizinalfiguren auf den positiven und negativen Rhomboederflächen lassen sich ebenfalls R- und L-Quarz morphologisch unterscheiden (G. KALB, 1927).

Längst nicht in allen Fällen wird es durch die Betrachtung der morphologischen Ausbildung möglich sein festzustellen, ob R- oder L-Quarz vorliegt. Es ist dies bei der ersten Auswahl des Rohmaterials auch nicht nötig, da der Drehungssinn für die Beurteilung der Eignung nicht maßgeblich ist.

Die Angaben über die relative Verbreitung von R- und L-Kristallen in der Natur gehen etwas auseinander. BINDRICH (1924) fand bei Quarzkristallen von der Serra de Cristaes (Prov. Goyaz, Brasilien) ein Überwiegen von R. Die Zahl der von ihm betrachteten Kristalle ist jedoch für eine zuverlässige Mittelwertbildung nicht groß genug. Ohne Fundortangabe der betrachteten Kristalle und ohne mitzuteilen, über welche Anzahl sich die Statistik erstreckt, äußert VAN DYKE (1940) ganz allgemein, daß L-Quarz in der Natur häufiger auftritt. Ein ganz geringfügiges Überwiegen von L fand TROMMSDORFF bei der Auszählung von 4483 Quarzkristallen von Villa Cristallina, bei Tres Capone (Goyaz, Brasilien). Das Ergebnis seiner Auszählung (49,58 % L; 49,50 % R; 0,91 % nach Brasilianer-Gesetz verzwillingt) stimmt mit den Erwägungen und Beobachtungen von MALLARD (1884) überein, daß bei allen Quarzvorkommen annähernd die gleiche Zahl R- und L-Quarze gefunden worden seien. HURLBUT (1946) fand bei Auszählung von vorwiegend aus Brasilien stammenden Quarzkristallen 50,7 % L und 49,3 % R.

Auszählungen an den Quarzbeständen von verschiedenen schweizerischen Mineraliensammlungen bestätigten, daß auch beim alpinen Quarz R- und L-Quarz nahezu gleich häufig auftreten, mit einem leichten Überwiegen von L-Quarz.



### k) Suturen.

Die Suturen stellen eine an alpinen Quarzen außerordentlich verbreitete Erscheinung dar. Es sind dies nahtförmige Linien, die in unregelmäßig, oft etwas zackigem Verlauf, ungefähr in Richtung der

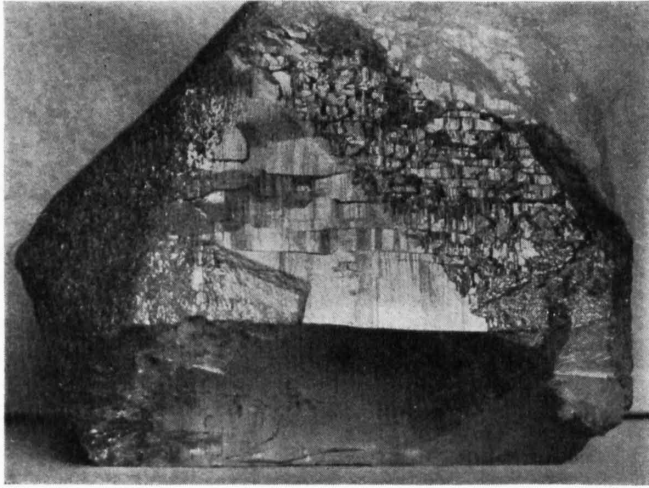


Abb. 22. Suturen. L-Quarz, Länge 11,2 cm, Durchmesser 8,9 cm (c-Achse verläuft Links—Rechts auf Abbildung). Gotthard.

c-Achse auf den Prismenflächen und vielfach auch auf den Rhomboederflächen, sowie auf den akzessorischen s- und x-Flächen, in Fortsetzung der Linien auf den Prismenflächen, feststellbar sind. Die horizontale Streifung auf den Prismenflächen, die bekanntlich durch ein Alternieren mit steilen Rhomboederflächen zustande kommt, wird durch die Suturen unterbrochen. Die Suturen treten nicht notwendig an allen Prismenflächen eines Kristalls in Erscheinung. Zuweilen treten sie alternierend auf: die Prismenflächen unter dem negativen Rhomboeder scheinen dann häufiger frei von Suturen als die unter dem positiven. (Abb. 21, 22.)

Bei genauem Hinsehen erkennt man an einem sehr hohen Prozentsatz der alpinen Bergkristalle Suturen. Sie sind für alpine Quarze geradezu charakteristisch. In zahlreichen Publikationen, auch in Lehrbüchern und

Handbüchern wird diese Erscheinung bis in die neueste Zeit als Anzeichen von Verzwillingung bezeichnet.

Da Verzwillingung die Verwendung von Quarz für piezoelektrische Zwecke stark beeinflusst, ist es nicht erstaunlich, daß von nichtmineralogischer Seite alpine Quarze von vorneherein für ungeeignet betrachtet werden. Daß es sich bei den Suturen nicht um Anzeichen von Verzwillingung handelt, ist schon häufig festgestellt worden, aber in der Flut der Publikationen sind diese Mitteilungen untergegangen und von der Autorität der Handbücher wurden sie begraben.

In seiner Monographie über die Mineralien der Schweiz beschreibt KENNGOTT (1866) die durch natürliche Ätzung hervorgerufenen Flecken. Seine Schlußfolgerung ist, daß die große Mehrzahl, vielleicht alle Quarzkristalle, Durchdringungszwillinge sind, während sie einzelne Individuen zu sein scheinen. Wenn er jedoch weiterhin äußert, daß „sogar als scheinbare Individuen mit einem Wechsel in der Art der Endflächen bestehen, worauf die häufig auf den Prismenflächen herablaufenden Nähte oder Furchen hinweisen, durch welche die horizontale Streifung unterbrochen wird“, so gibt er eine unrichtige Deutung dieser Erscheinung. MALLARD (1884, S. 314) scheint der Meinung zu sein, daß die Suturen mit Verzwillingung in Zusammenhang stehen: „un tel assemblage ne se manifeste plus à la surface que par quelques lignes de suture, qui interrompent les stries marquées sur les faces cristallines et marquent la séparation des parties droites d'avec les parties gauches“; er nimmt somit sogar an, daß die Suturen Grenzlinien von Verzwillingung von Teilen mit verschiedenem Drehungssinn seien.

Demgegenüber erwähnt ROSE (1844) die Suturen nicht als Anzeichen von Verzwillingung. Auch DESCLOIZEAUX (1858) stellt die Suturen nicht ohne weiteres Zwillingsgrenzen gleich.

Eine positive Feststellung, daß es nicht statthaft sei, aus dem bloßen Auftreten von scheinbaren

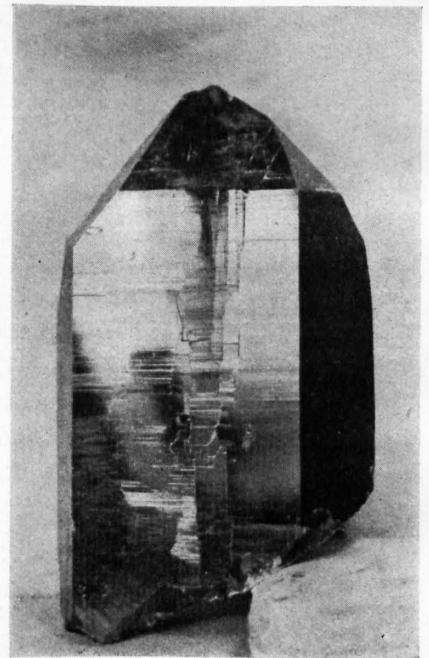


Abb. 21. Suturen deutlich erkennbar auf Prismenfläche, ca. 1:2. L-Quarz, Verzwillingungstyp 1 B. Göscheneralp.



Nähten auf Verzwillingung zu schließen, liegt 1881 von HANKEL vor. Er untersuchte bei Quarzkristallen die Verteilung der bei Druck und Erwärmung auftretenden Elektrizität. Dabei stellte er fest, daß es schwerfällt, große Kristalle mit einheitlicher Orientierung zu beschaffen: fast immer liegen Verwachsungen von RR' oder LL' vor. Er fand jedoch einen Quarzkristall vom Krüzlipaß, der trotz Suturen völlig einheitlich war und er folgerte, ohne sich weiter mit der Erscheinung der Suturen zu befassen, daß diese Nähte „kein untrügliches Zeichen der Zusammensetzung von verschiedenen orientierten Stücken“ darstellen.

Die Suturen bei alpinen Quarzkristallen sind jedenfalls Wachstumsstörungen von allgemeinem mineralogischem Interesse: ganz analoge Erscheinungen lassen sich bei zahlreichen andern Mineralien beobachten.

Bei der Untersuchung im Hinblick auf piezoelektrische Verwendung war in erster Linie abzuklären, ob sich die Suturen störend auswirken. Denn die Erscheinung der Suturen ist bei alpinen Quarzkristallen so verbreitet, daß die Verwendbarkeit von alpinem Quarz praktisch verneint werden müßte, wenn die Suturen eine ernstliche Beeinträchtigung darstellen würden.

Die Meinung, daß alpiner Quarz für piezoelektrische Zwecke nicht verwendbar sei, gründete sich offensichtlich auf die bis in die allerjüngste Zeit verbreitete unrichtige Interpretation der Suturen (vgl. zB. S. G. GORDON, 1945, S. 271).

Es hat sich gezeigt, daß Quarzkristalle wegen Auftretens von Suturen nicht von vorneherein als für piezoelektrische Verwendung unbrauchbar auszuschließen sind.

### III. Untersuchungsgang.

Quarz ist ein sehr verbreitetes Mineral; für piezoelektrische Zwecke verwendbares Material gilt jedoch als nicht häufig. Vielleicht liegt dies nicht nur daran, daß in Größe und Einheitlichkeit den Anforderungen entsprechende Quarzstücke wirklich selten sind, es mag zT. diese Ansicht auch durch die Art der Auswahl zustandegekommen sein, bei der sicher oft Material ausgeschaltet wird, das teilweise verwendbar wäre — wenn auch mit einem größeren Aufwand an Arbeit und mit mehr Zeitverlust.

#### a) Hauptsächlichste Produktionsgebiete.

Eine Aufzählung der wesentlichen Produktionsgebiete zeigt, daß Quarz von sehr unterschiedlichen Entstehungsbedingungen und Vergesellschaftungen für piezoelektrische Zwecke verwendet wird. Mit den Entstehungsbedingungen zusammenhängende Baueigentümlichkeiten spielen somit keine ausschlaggebende Rolle für die Verwendbarkeit.

Brasilien hat die bedeutendste Produktion an geeignetem Quarz Hauptsächlich in den Staaten Amazonas, Bahia, Espirito Santo, Goyaz, Matto Grosso und Minas Geraes wird Quarz für industrielle Zwecke gewonnen (vgl. zB. R. R. WALLS, 1929; O. H. LEONARDOS e L. J. DE MORAES, 1936; P. F. KERR and A. I. ERICHSEN, 1942; F. L. KNOUSE, 1946).

Die Produktion von Minas Geraes ist die bedeutendste. Es können hier drei Typen von Lagerstätten unterschieden werden:

a) Vorkommen in Pegmatit, b) detritische Vorkommen, c) kontaktmetamorphe Vorkommen in Verbindung mit Diamantenpipes. Die Gewinnung erfolgt durchgehend im Tagbau, bis maximal 15 m Tiefe; sie wird dadurch erleichtert, daß die Gesteinsverwitterung in große Tiefe reicht. Viel sehr gutes Material stammt aus Geröllagen (Fazenda Pacù, Açudinho); durch den Wassertransport sind rissige Kristalle zerbrochen, wodurch sich bereits eine Auswahl des brauchbaren Materials vollzogen hat. Von der großen Menge abgebauten Materials erscheint in Brasilien nur ein kleiner Teil — von 100 Kristallen nur einer — nach Untersuchung an Ort und Stelle für piezoelektrische Verwendungszwecke geeignet. Um Einschlüsse, Risse, Durchwachsungen, Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz zu erkennen, werden sämtliche Kristalle mit starkem Licht durchleuchtet. Es folgt

eine Untersuchung in einem mit Immersionsflüssigkeit gefüllten Behälter, der auf gegenüberliegenden Seiten Einblick durch Polarisationsfilter gestattet (quartz inspectoscope; s. S. G. GORDON, 1945). Vor dem Versand wird noch ein weiterer Teil von dieser ersten, an der Produktionsstelle vorgenommenen Auslese ausgeschieden, so daß der zur Verarbeitung zu Piezoquarzpräparaten gelangende Teil unter 1 % der gesamten Ausbeute liegt.

Während des Krieges ist in verschiedenen anderen süd- und zentralamerikanischen Staaten nach brauchbaren Quarzvorkommen geforscht worden, ohne daß jedoch in einem dieser Staaten eine bedeutende Produktion erreicht worden wäre.

In den U.S.A. wurden ebenfalls ausgedehnte Untersuchungen angestellt (vgl. zB. H. D. MISER, 1943; A. E. J. ENGEL, 1946; A. M. BATEMAN, 1946; H. D. WAESCHE, 1948). Seit dem Herbst 1942 bis Ende 1943 sind vom Geological Survey über 1400 Vorkommen untersucht worden, von denen sich die von Arkansas sowie einzelne Vorkommen in Virginia, North Carolina und Georgia sowie das Alluvialvorkommen von Mokelumne in Kalifornien als aussichtsversprechend erwiesen. 1943 kamen etwa 85 % der Quarzproduktion der U.S.A. aus Arkansas. In einem  $\pm$  E—W verlaufenden Gürtel von etwa 75 Meilen Länge und 25 Meilen Breite, nahe der Staatsgrenze von Arkansas und Oklahoma, sind in den Crystal Mountains eine Anzahl von Vorkommen bekannt geworden. Die Quarzkristalle sind teils an Hohlräume in Sandstein gebunden, teils stehen sie im Zusammenhang mit Gangquarz. Die Entstehung sowohl der Hohlraumquarze wie auch des Gangquarzes wird auf hydrothermale Einwirkung während des Pennsylvania Orogens zurückgeführt. Der Habitus der Arkansas-Quarze scheint vorwiegend trigonal zu sein, mit stark unterschiedlicher Ausbildung der Rhomboederflächen. Außer klaren und farblosen Kristallen kommen an einzelnen Fundstellen auch Rauchquarze vor, und zwar an den selben Fundorten wie die farblosen Kristalle, jedoch in getrennten Klüften.

Die hauptsächlichsten Mängel der Arkansas-Quarze sind nach ENGEL, dunkle Färbung, Hohlräume, Brüche, Spaltrisse und Verzwilligung. Letztere wird wohl am wichtigsten sein. Der Prozentsatz der Quarzkristalle mit unter 60 % Dauphiné-Verzwilligung liegt bei sechs der größten Produzenten zwischen 77 % und 14 %; der letztgenannte Wert entspricht dem größten Vergleichsmaterial und dürfte demnach der zuverlässigste sein. Mengenmäßig war die Produktion für die U.S.A. ungenügend. Während des Krieges lieferten U.S.A.-Lagerstätten gesamthaft etwa 5200 kg Quarzkristalle, während in der gleichen Zeit etwa 1,6 Millionen kg importiert wurden.

In Sowjetrußland hat eine Quarzförderung aus Pegmatiten offenbar erhebliche Bedeutung. Daneben wird aber auch unter fluviatilen Quarzgeröllen geeignetes Material gesucht (E. E. FLINT, 1933). Die dabei als praktisch befundene Untersuchung für Gerölle beruht auf Orientierung mittels eines speziell konstruierten zweikreisigen Goniometers, ähnlich dem Instrument von WÜLFING, wobei die Gerölle in Petroleum als Immersionsflüssigkeit liegend untersucht werden, ferner Ätzung mit 12 % HF sowie LAUE-Aufnahme.

Die Vorkommen der technisch verwendbaren Quarze in Japan und in Madagaskar scheinen pegmatitischer Entstehung zu sein.

Mengenmäßig nicht sehr bedeutende Funde von Quarz in Tanganyika (bei Chamtui, in der Gegend von Idibo, in der Nähe der Grenze der Tanga Province und der Eastern Province) werden auf verwitterten Pegmatit zurückgeführt, der durch Dolerit Kontaktmetamorphose erlitten zu haben scheint (B. N. TEMPERLEY, 1945).

In Australien sind in vereinzelter Erzlagerstätten Quarzkristalle festgestellt worden, die in Größe und Qualität für piezoelektrische Zwecke verwendbar sind (Min. Mag. 59, 355-356, 1943).

Auch Indien mußte während des Krieges gelegentlich auf eigenes Material zurückgreifen (R. E. BAJPAI und V. I. VAIDHIANATHAN, 1941). In dem von BAJPAI und VAIDHIANATHAN erwähnten Fall wurden jedoch Quarzkristalle aus der Sammlung des Geological Survey verwendet. Fundortangaben werden nicht gemacht, so daß sich über die Art des Vorkommens nichts aussagen läßt.

Ebenfalls kriegsbedingt waren Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Quarzkristallen des bekannten Fundorts Dosso dei Cristalli (Val Malenco, Italien) (L. MAGISTRETTI, 1943). Im Val Malenco wurde keine nennenswerte Produktion erreicht. Die von MAGISTRETTI angegebene Untersuchungsmethode besteht im wesentlichen in der Betrachtung von 25—30 mm dicken Z-Platten mit polarisiertem Licht. Natürliche Ätzung wurde beobachtet, aber Untersuchung mit Ätzung wurde nicht vorgenommen.

Überblicken wir die verschiedenen Vorkommen, von denen Quarz für piezoelektrische Verwendung gewonnen wird, so sehen wir, daß der Entstehung nach vier Typen auseinanderzuhalten sind. Und zwar: Vorkommen in Zusammenhang mit

1. Pegmatiten,
2. kontaktmetamorphen Erscheinungen in Zusammenhang mit Diamantpipes bzw. basischen Gängen,
3. hydrothermalen Gängen,
4. Zerrklüften.

Zu diesen Typen, die in weiterem Sinn als primär bezeichnet werden können, kommen die durch sekundäre Prozesse entstandenen Vorkommen:

im wesentlichen eluviale — detritische Vorkommen  
und alluviale, fluviatile Vorkommen.

Es liegt auf der Hand, daß der Abbau von ausgedehnten sekundären Vorkommen einfacher und wirtschaftlicher sein wird als die Gewinnung von Quarz in primären Vorkommen. Besonders störend muß sich bei den primären Vorkommen vor allem auswirken, daß sich die Menge der durch einen bestimmten Arbeitsaufwand gewonnenen Rohquarze nur sehr ungenau im voraus abschätzen läßt.

#### b) Einteilung des Materials.

Es gelingt einstweilen nicht, beim Rohkristall ohne nähere Untersuchung den verwendbaren Anteil mit einiger Sicherheit zu schätzen. Bei der Beschaffung des Materials sind andererseits gewisse Richtlinien zur Bewertung unerlässlich.

In Amerika scheint zZt. folgende Einteilung üblich zu sein (S. G. GORDON, 1945):

1. Gewicht 100—200 g,  
200—300 g,  
300—500 g usf.; kleinere Stücke als 100 g werden als zZt. für wirtschaftliche Verwendung nicht geeignet bezeichnet.
2. Umgrenzung Quarz mit kristallographischer Begrenzung: mindestens eine erkennbare Prismen- oder Rhomboeder-Fläche von min.  $\frac{3}{4}$  in<sup>2</sup> (ca. 5 cm<sup>2</sup>) (faced quartz);  
Gerölle und Bruchstücke, ohne kristallographische Bezugsflächen (defaced quartz, unfaced quartz).
3. Optischer Quarz: fehlerfreies Material von mehr als 500 g Gewicht, frei von Spannungen, Rissen usw., aber nicht notwendigerweise frei von Dauphiné-Verzwilligung.  
Der verwendbare Anteil wird geschätzt:  
45— 60 ‰,  
60—100 ‰.
4. Oszillator-Quarz: eingeteilt nach Anwesenheit von Fehlern, die störend wirken könnten, ferner nach dem geschätzten Anteil des verwendbaren Volumens:  
grade 1 fehlerfreies Material (flawless),  
grade 2 als Fehler treten nur „blaue Nadeln“ oder Tyndall Effekt auf,  
grade 3 zeigt in den klaren Teilen Spaltrisse, Blasen oder Einschlüsse.  
Grade 1 und grade 2 werden nach dem geschätzten Verwendbarkeitsanteil (in Vol.-‰) eingeteilt:  
30— 45 ‰,  
45— 60 ‰,  
60—100 ‰.  
Grade 3 wird in zwei Teile eingeteilt: Verwendbarkeitsanteil Vol.-‰  
0— 45 ‰,  
45—100 ‰.

So exakt diese Einteilung aussieht, so dehnbar ist sie in Wirklichkeit, denn die Abschätzung des verwendbaren Anteils bleibt eine Ermessensfrage.



Folgendes Schema hat sich für die Einteilung von alpinen Quarzkristallen im Hinblick auf ihre piezoelektrische Verwendbarkeit bewährt:

A. Gewicht	über 1 kg	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1
	400—1000 g	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2
	100— 400 g	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	3
	unter 100 g	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	4
B. Risse Trübungen Einschlüsse	}	nicht wahrnehmbar	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0
		untergeordnet, gut abgegrenzt	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1
		verbreitet, gut abgegrenzt	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2
		untergeordnet, ungünstig verteilt	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	3
		verbreitet, im ganzen Kristall	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	4
C. Habitus	trigonal (+ Gwendel)																	
	morphologische Anzeichen für Verzwillingung nicht feststellbar	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1
	Verzwillingung unmittelbar feststellbar	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2
	hexagonaler Habitus	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	3
	ohne kristallographische Begrenzung	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	4

Für die subjektive Wertung der störenden Risse, Trübungen und Einschlüsse bleibt genügend Spielraum, ebenso für die Beurteilung des Habitus. Es wird eine brauchbare Einteilung erreicht, obgleich auf eine exakte Abschätzung des Verwendbarkeitsanteils in Prozenten verzichtet wird. Die Einteilung gestattet, mit wenigen Zeichen einen Kristall in Hinsicht auf die vermutliche Verwendbarkeit zu charakterisieren. Je größer die Kennziffern in den einzelnen Gruppen für einen Quarzkristall sind, desto weniger wird er für piezoelektrische Verwendung geeignet sein; Kristalle mit einer Summe von größer als 7 werden im allgemeinen nicht mehr verwendbar sein. So wird zB. ein Quarzkristall mit den Kennzeichen A 3 (d. h. Gewicht 100—400 g), B 3 (d. h. Risse, Trübungen und Einschlüsse untergeordnet, aber ungünstig verteilt), C 3 (d. h. Habitus hexagonal), Summe 9, nicht als verwendbar erscheinen, während ein Kristall A 3, B 2 (d. h. Risse, Trübungen und Einschlüsse verbreitet, aber gut abgegrenzt), C 2 (d. h. Habitus trigonal, Verzwillingung feststellbar), Summe 7, verwendbare Partien enthalten wird.

Damit Quarz für piezoelektrische Zwecke verarbeitet werden kann, muß ein Teil des Quarzkristalls frei von Störungen sein. Gewichtsmäßig machen die fertigen Schwingquarzplättchen bei ausgesuchtem, gutem Material nach Angaben von GORDON und PARRISH (1945) beträchtlich weniger aus als 1% der Gesamtmenge; dabei spielt der Verlust, der durch die Dicke der Sägeblätter verursacht wird, eine große Rolle. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint bei alpinem Material die Gesamtausbeute noch geringer zu sein.

Keine zwei alpinen Quarzkristalle sind in jeder Hinsicht völlig gleich. Dementsprechend muß sich die Untersuchung in jedem einzelnen Fall den Gegebenheiten des betreffenden Kristalls anpassen. Es kann sich bei der Verarbeitung von alpinen Quarzen zu piezoelektrischen Präparaten nicht um eine Massen-Arbeit, sondern nur um eine Maß-Arbeit handeln. Das Rohmaterial ist nicht in beliebiger Menge erhältlich. Es muß daher das Bestreben sein, aus einem gegebenen Kristall die optimale Ausbeute an Fertigpräparaten zu erhalten.

### c) Untersuchungsmethoden.

Die nach äußeren Merkmalen als teilweise verwendbar ausgewählten Quarzkristalle müssen für die Anfertigung von piezoelektrischen Präparaten im Hinblick auf zwei verschiedene Aufgaben untersucht werden:

1. Abgrenzung von geeigneten Bereichen,
2. Orientierung der erforderlichen Schnittlagen.

Für beide Aufgaben sind dieselben Methoden anwendbar; lediglich für die Feinorientierung spielt die Röntgenuntersuchung eine bedeutendere Rolle. Es handelt sich um folgende Methoden:

1. Optische Methoden,
2. Die Ätzmethode.
3. Die Bestäubungsmethode,
4. Röntgenographische Methoden.

### 1. Optische Methoden.

Schon bei der Auswahl der Rohkristalle werden optische Methoden angewendet. Die in Amerika für Serienuntersuchung von Rohquarzen entwickelten Instrumente können auch bei der Untersuchung der ausgewählten Quarzkristalle Anwendung finden.

Außer dem bereits erwähnten quartz inspectoscope soll hier auf das „conoscope“ hingewiesen werden (s. darüber W. L. BOND, 1943).

In einem Immersionsbehälter können Stücke bis 1 kg Gewicht zweikreisig bewegt werden, wobei Ablesungen auf 6' genau vorgenommen werden können. Als Lichtquelle wird eine Hg-Dampfampe verwendet; als Polarisationsrichtung dienen zwei Polarisationsfilter, von denen der Analysator drehbar angebracht ist. Es ermöglicht dies, den Drehungssinn des Quarzstücks rasch zu ermitteln.

Quarz in Kristallen und in Stücken ohne kristallographische Begrenzung kann leicht orientiert werden, wenn sich das Achsenbild ins Zentrum eines Fadenkreuzokulars einstellen läßt. Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz stört zwar das Achsenbild, es ist aber vielfach trotzdem möglich, den Quarz zu orientieren.

Als geeignete Einbettungsflüssigkeit wird Trikresylphosphat  $n = 1.55$  (Handelsbezeichnung Lindol) angegeben.

An den für die Verarbeitung zu piezoelektrischen Präparaten bestimmten Quarzen sind weiterhin folgende Bestimmungen mit optischen Methoden ausführbar:

1. Bestimmung des Drehungssinns,
2. Konstatierung von Brasilianer-Verzwillingung,
3. Untersuchung der Art und Anordnung von Einschlüssen in einem bereits vorliegenden Quarzpräparat.
4. Prüfung der Lage der optischen Achse oder anderweitige Orientierung auf kristallographische Bezugsrichtungen.

Zum Teil lassen sich diese Bestimmungen mit einem der erwähnten Instrumente ausführen. Meistens werden zur Weiterverarbeitung Z-Platten angefertigt. Es kann dann der Arbeitsgang auf einem dieser Voruntersuchungs-Instrumente wegfallen; denn bei den alpinen Quarzkristallen spielt die Brasilianer-Verzwillingung volumenmäßig eine untergeordnete Rolle, und der Drehungssinn kann, sofern er nicht am Rohkristall beobachtet werden konnte, leicht bei der Untersuchung der Z-Platte festgestellt werden. Nur für die ungefähre Orientierung von Geröllen und Quarzstücken ohne kristallographische Begrenzung erscheinen die erwähnten Voruntersuchungs-Instrumente wirklich angezeigt.

Die Abgrenzung der verwendbaren Bereiche innerhalb eines Kristalls läßt sich mit optischen Methoden ohne Zuhilfenahme von Ätzung nicht durchführen.

Für die optische Untersuchung sind auch die allgemein üblichen Instrumente, nämlich das Binokularmikroskop sowie das petrographische Mikroskop mit Drehtisch verwendbar. Besonders für die Bedürfnisse der serienweisen Untersuchung von Quarzpräparaten wurde eine Anzahl weiterer Instrumente entwickelt, die im Prinzip jedoch nicht viel Neues bieten, zT. aber eine größere Genauigkeit ergeben und zudem eine raschere und bequemere Arbeitsweise gestatten. Außer dem „conoscope“ ist

noch das „polariscope“ zu erwähnen (C. F. BOOTH, 1941). Es ist ein verbesserter Nörremberg. Die polierte (bzw. mit Immersionsöl befeuchtete) Z-Platte liegt auf einem Spiegel; die Beobachtung erfolgt durch ein Prisma, senkrecht zur Richtung des einfallenden Lichts. Durch den Spiegel erscheint das konoskopische Bild verdoppelt. Das Instrument gestattet mit großer Empfindlichkeit, Abweichungen von der normalen Lage der optischen Achse in Z-Platten festzustellen.

**A. Bestimmung des Drehungssinns.** Für die Anfertigung von orientierten Schnittlagen ist es meist von Bedeutung, den Drehungssinn des verwendeten Quarzstückes zu kennen.

Polierte, nicht zu dicke Z-Platten ergeben konoskopisch ein einwandfreies Achsenbild. Bei nicht beidseitig polierten Platten genügt Anfeuchten mit Immersionsflüssigkeit von  $n\ 1.544$ . Bei der konoskopischen Beobachtung im konvergenten, polarisierten weißen Licht erscheinen farbige Ringe — sofern die Dicke der Platte nicht so groß ist, daß das Weiß höherer Ordnung auftritt. Im homogenen, monochromatischen Licht beobachtet man abwechselnd helle und dunkle Kreise. Die Radien der dunklen Kreise lassen sich aus einer Formel (siehe F. POCKELS, 1906, S. 353) bestimmen.

Beim Drehen des Polarisators oder des Analysators ändern sich die Radien der dunklen Kreise. Dreht man den Analysator nach links (wachsendes  $\lambda$ ) so nehmen bei L-Quarz die Ringdurchmesser zu, bei R-Quarz ab. Es ist dies eine bequeme Methode, um den Drehungssinn auch von dicken Platten zu bestimmen.

Eine weitere Methode liefert die Beobachtung der Airyschen Spiralen. Durch die Kombination zweier entgegengesetzt drehender Quarze kommen die als Airysche Spirale bekannten Interferenzerscheinungen zustande. Ist die zuerst vom einfallenden Licht getroffene Platte rechts-, die zweite linksdrehend, so sind die Spiralen rechtsgewunden. Mit Hilfe von zwei als Hilfsplättchen verwendeten Präparaten von senkrecht zur Achse geschnittenen Quarzen von bekanntem Drehungssinn, läßt sich durch diese Erscheinung ebenfalls der Drehungssinn ermitteln. Im weißen Licht sind weder die konzentrischen Kreise noch die Spiralen isochromatische Linien; es tritt daher eine komplizierte Farbenverteilung auf.

Auch an einer einzelnen Platte kann man die Airyschen Spiralen beobachten. Man verfährt dabei in der Weise, daß man die Quarzplatte auf den unteren, horizontalen Spiegel eines gewöhnlichen Nörremberg-Instrumentes oder auf den Spiegel eines Polariscope legt. Es verhält sich dann so, als ob eine Kombination von spiegelbildlich drehenden Quarzplatten vorliegen würde.

Eine sehr bequeme Methode zur Ermittlung des Drehungssinns gibt das Verhalten des Achsenbildes bei Einführung eines Gipsblättchens Rot I; bei L-Quarz wird der dunkle NS-Balken blau, während bei R-Quarz der EW-Balken blau wird.

**B. Konstatierung von Brasilianer-Verzwillingung.** Eine senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte erscheint in gekreuztem polarisiertem Licht nicht dunkel; auch durch Drehen des Analysators läßt sich im allgemeinen nicht vollständige Dunkelstellung herbeiführen. Es zeigen sich hingegen, entsprechend der Schnittlage und entsprechend der Dicke, Polarisationsfarben. Ohne diese Erscheinung, die optische Aktivität, würde sich Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz auf optischem Weg allein nicht wahrnehmen lassen.

So aber läßt sich Brasilianer-Verzwillingung meist sowohl orthoskopisch wie konoskopisch feststellen. Bei orthoskopischer Betrachtung — sei es von einem ganzen Kristall bzw. von einem Bruchstück, in Ölimmersion, im inspectoscope oder einem ähnlichen Instrument, zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern — können bei Stellung senkrecht zur Hauptachse die in Zwillingsstellung nach dem Brasilianer-Gesetz liegenden Teile verschiedene Polarisationsfarben besitzen. Bei alpinen Quarzkristallen darf indessen nicht jedes Auftreten von verschiedenen Polarisationsfarben als Brasilianer-Verzwillingung gedeutet werden. Schon kleine Verschiedenheiten in der Orientierung der aneinander grenzenden Teile innerhalb des Kristalls führen zu verschiedenen Polarisationsfarben. Für Brasilianer-Verzwillingung charakteristisch sind die geradlinigen Lamellen, entsprechend den parallel den Rhomboederflächen  $r$  gelagerten Teilen in Zwillingsstellung, die bei Betrachtung von nicht zu dünnen Z-Platten bzw. von ganzen Kristallen im Ölbad, spitzwinklig scharf begrenzt in deutlich abweichenden



Farben erscheinen. In Zweifelsfällen läßt sich das Auftreten von Brasilianer-Verzwillingung konoskopisch nachweisen. Das in konvergent polarisiertem Licht erhaltene Achsenbild zeigt da, wo links- und rechtsdrehende Teile übereinandergelagert sind (Brasilianer-Verzwillingung) Airysche Spiralen. Bei leichtem Verschieben des Präparates gelangt man aus dem meist schmalen Bereich, in welchem sich die Teile in Brasilianer-Stellung mit dem Hauptteil des Kristalls überlagern, durch komplizierte, beim Verschieben unruhig wirkende Übergangszonen in den Hauptbereich mit normalem Achsenbild optisch aktiver Substanzen.

Beim Durchmustern des konoskopischen Verhaltens einer Z-Platte werden sich bei Auftreten von Brasilianer-Verzwillingung somit relativ eng begrenzte Stellen, durch Airysche Spiralen oder ähnliche Überlagerungs-Interferenzbilder von R und L als verzwillingt erkennen lassen. Werden keine Airyschen Spiralen beobachtet, so steht nur fest, daß in dem untersuchten Plattenausschnitt die genannte Verzwillingung fehlt. Im Gegensatz zur Verzwillingung nach dem Dauphiné-Gesetz, bei dem zwei Individuen in annähernd gleicher Menge am Aufbau eines Kristalls beteiligt sind, stellt die Brasilianer-Verzwillingung bei alpinen Quarzen meist nur ein akzessorisches Phänomen dar. Kleine, im Verhältnis zur Gesamtmasse des Kristalls untergeordnete Bereiche erscheinen scharf umgrenzt oder in schmalen Lamellen parallel r in den übrigen Kristallteil hineinragend.

**C. Optische Aktivität.** Das spezifische Drehungsvermögen  $\varrho$ , d. h. die auf 1 mm Dicke bezogene Drehung, ist in untenstehender Tabelle für die wichtigsten Fraunhoferschen Linien angegeben, ebenso die Differenz der Brechungsindizes der beiden zirkularpolarisierten Wellen  $\omega_r - \omega_l$  (Angaben nach F. PÖCKELS, 1906, S. 305).

	$\lambda$	$\varrho$	$\omega_r - \omega_l$
B	687	15.55°	0.000059
C	656	17.22°	0.000063
D	589	21.67°	0.000071
E	527	27.46°	0.000080
F	486	32.69°	0.000088
G	431	42.37°	0.000101
H	397	50.98°	0.000111

In senkrecht zur Hauptachse geschnittenen, polierten Platten aus alpinem Quarz zeigen sich in der Regel komplizierte Polarisationserscheinungen, die sich nicht ausschließlich mit dem Drehungsvermögen des Quarzes erklären lassen. Nicht zu dünne Präparate besitzen im polarisierten Licht eine sehr auffallende radialstreifige, flammige bis unregelmäßig fleckige Verteilung der Interferenzfarben (Abb. 23). Diese Felderteilung macht mit Abweichungen in der Orientierung verschiedener Bereiche innerhalb der betrachteten Z-Platten bekannt.

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, das Ausmaß der optischen Aktivität auch in andern Richtungen als senkrecht zur optischen Achse zu kennen. Von SZIVESSY und SCHWEERS (1937) wurden die Interferenzerscheinungen in parallelem, senkrecht auffallendem, linear polarisiertem Licht in Richtung zwischen 12° und 90° Neigung gegen die optische Achse gemessen. Sie fanden die Beziehung  $|\varphi_\Lambda|$  als Index  $= 2 |\Lambda_0|$ , dh. bei einer in einem Linearazimut  $\varphi_\Lambda$  befindlichen aktiven Platte ist der Winkel  $\varphi_\Lambda$ , um welchen die Schwingungsrichtung der aus der Platte austretenden, linear polarisierten Welle gegenüber der Schwingungsrichtung der auffallenden Welle „gedreht“ ist, doppelt so groß wie das Linearazimut  $\Lambda_0$ . Diese Beziehung ist

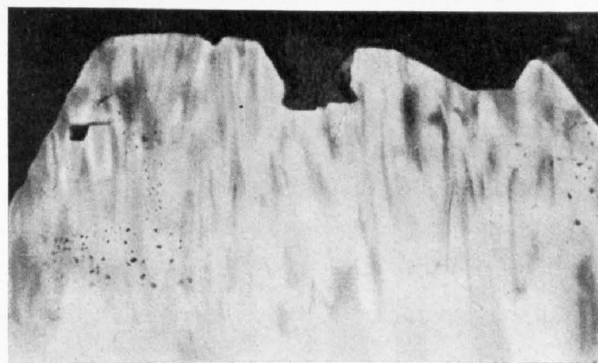


Abb. 23. Doppelbrechungserscheinungen, Z-Schnitt, gekreuzte Polarisationsfilter. Vergrößerung ca. 4:1. L-Quarz. Länge 6,7 cm, Durchmesser 3,2 cm. Sedrun.

unabhängig von der Wellenlänge  $\lambda$ , dem Gangunterschied  $\Gamma$  (bzw. der Dicke  $d$ ) der Platte sowie der kristallographischen Orientierung der Platte. Die von SZIVESSY angegebenen Meßergebnisse zeigen in der Tat eine sehr gute Übereinstimmung:

$\beta$	$\lambda$ in $m\mu$	$ A_0 $	$ \varphi_A $	$\frac{\varphi_A}{V_0}$	$G \cdot 10^5$
$12^\circ 02'$	510	1204'	2416'	2.01	-12.96
$24^\circ 20'$	450	87'	174'	2.00	
	510	24'	46'	1.92	- 9,77
$56^\circ 10'$					0
$90^\circ$	450	125'	247'	1.98	
	510	87'	178'	2.05	+ 5.82

Der skalare Parameter der optischen Aktivität  $G = g_a \sin^2 \beta + g_s \cos^2 \beta$  und damit die optische Aktivität, muß für alle Richtungen im Kristall verschwinden, die durch den Winkel  $\bar{\beta}$  entsprechend  $\operatorname{tg}^2 \bar{\beta} = -\frac{g_a}{g_s}$  bestimmt sind. In diesem Ausdruck sind  $g_a$  und  $g_s$  Hauptwerte des Gyrationstensors;  $g_a$  in Richtung der optischen Achse,  $g_s$  senkrecht dazu. Der Wert  $\operatorname{tg}^2 \bar{\beta} = -\frac{g_a}{g_s}$  wird nur dann reell sein, wenn  $g_a$  und  $g_s$  entgegengesetzte Vorzeichen haben.

Nach SZIVESSY und MÜNSTER ist  $g_a = \pm 12.96 \times 10^{-5}$ ;  $g_s = \mp 5.82 \times 10^{-5}$  (oberes Vorzeichen für L-Quarz, unteres für R-Quarz) für Wellenlänge  $\lambda = 510 m\mu$ . Es errechnet sich daraus  $\bar{\beta} = 56^\circ 10'$  ( $\pm 10'$ ); d.h. bei Richtungen, welche mit der optischen Achse einen Winkel von  $56^\circ 10'$  bilden, wird die optische Aktivität beim Quarz verschwinden.

SZIVESSY und MÜNSTER haben auch die Dispersion der Werte  $g_a$  und  $g_s$  im Spektralbereich zwischen  $\lambda = 656 m\mu$  und  $\lambda = 436 m\mu$  untersucht:  $g_s$  nimmt mit abnehmender Wellenlänge zu, und zwar proportional der Zunahme von  $g_a$ , so daß  $\frac{g_s}{g_a}$  für alle Wellenlängen denselben Wert hat. Für dieses Spektralintervall ist der skalare Parameter der optischen Aktivität

$$G = -\lambda \frac{n_{\omega} \varrho}{\pi} \cdot (\cos^2 \beta - 0.45 \sin^2 \beta).$$

In diesem Ausdruck sind  $n_{\omega}$  und  $\varrho$  bekannt; es ergibt sich der skalare Parameter der optischen Aktivität in Abhängigkeit vom Winkel  $\beta$ .

Diese Beziehungen lassen sich durch eine Gyrationfläche darstellen, die aus zwei konjugierten Rotationshyperboloiden besteht. Die reellen Halbachsen der Meridianhyperbel sind dabei beim zweischaligen Rotationshyperboloid  $1/\sqrt{|g_{\Delta}|}$  und beim einschaligen  $1/\sqrt{|g_s|}$ , d. h. 87.8 bzw. 131. Die Mantellinie des gemeinsamen Asymptotenkegels der Fläche bilden mit der optischen Achse den Winkel  $\bar{\beta} = 56^\circ 10'$ .

Der Gangunterschied in einer beliebigen Richtung ist gegeben durch den Ausdruck

$$\Gamma = + \frac{d}{2n} \sqrt{(n_{\varepsilon}^2 - n_{\omega}^2)^2 \sin^4 \beta + 4 G^2}.$$

Die unregelmäßig fleckig-streifig angeordneten Interferenzfarben beim alpinen Quarz sind durch die Abhängigkeit des Gangunterschiedes von der Orientierung bewirkt; sie sind ein Hinweis auf den uneinheitlichen Bau der alpinen Quarzkristalle.

**D. Untersuchung der Art und Anordnung von Einschlüssen.** Bei stärkerer Vergrößerung weisen meistens auch völlig klar erscheinende Bergkristalle Einschlüsse auf.

Flüssigkeitseinschlüsse sind in alpinen Quarzkristallen sehr verbreitet. Sowohl teilweise mit Flüssigkeit erfüllte Hohlräume in Form von negativen Kristallen, wie auch unregelmäßig begrenzte

Flüssigkeitseinschlüsse sind vielfach, und zwar oft scharenweise, zu beobachten (vgl. Abb. 12—16, S. 21, 22).

Nach FRIEDEL (1924) können konkave Formen von ebenflächiger Begrenzung nur bei Wachstum entstehen. Es bleibt im einzelnen jedoch schwer verständlich, wieso diese Einschlüsse voneinander getrennt auftreten. Die Einschlüsse sind oft in unregelmäßig begrenzten, scharf absetzenden Fahnen gehäuft; vielfach sind die Anhäufungen der diskontinuierlich verteilten Einschlüsse leicht gewellt bis fast eben verlaufende Flächen. Bei den zur Untersuchung gelangten alpinen Quarzen weisen sie insofern eine regelmäßige Orientierung auf, als die meist langgezogenen Einschlüsse in Form eines negativen Kristalls ihre Längsausdehnung parallel der Hauptachse des Wirtkristalls haben. In Z-Platten kann man feststellen, daß die Begrenzungsflächen der Hohlräume parallel den Prismenflächen verlaufen.

Außer diesen ebenflächig begrenzten Hohlräumen in Form von negativen Kristallen treten vielfach auch ganz unregelmäßig begrenzte Hohlräume mit teilweiser Flüssigkeitserfüllung auf, die ebenso wie die negativen Kristalle, deutlich eine Libelle enthalten (vgl. Abb. 15, 16, S. 22).

Nach der Annahme von SORBY war im Moment des Einschließens die eingeschlossene Substanz homogen. Die Aufspaltung in zwei Phasen ist bei der Abkühlung entstanden. SORBY nahm daher an, daß in ein und demselben Kristall das Volumverhältnis Libelle: Flüssigkeit gleich sein sollte. Für die Kluftminerale des Biotitprotogins des Aarmassivs gilt die Hypothese von SORBY, nach den Beobachtungen von KOENIGSBERGER und MÜLLER (1906), mit großer Annäherung. KOENIGSBERGER und MÜLLER versuchten durch Erhitzungsversuche und Beobachtung der Temperatur, bei welcher die Libellen verschwinden, die Bildungstemperatur der Quarze zu ermitteln.

Sie untersuchten Quarzkristalle vom Bächistock, hellen Rauchquarz vom Alpligengletscher und dunkeln Rauchquarz vom Tiefengletscher. Sie beobachteten, daß die Libellen fast gleichzeitig verschwinden — innerhalb eines Intervalls von nur 3 bis 12°. Es wird nicht angegeben, ob den Untersuchungen Flüssigkeitseinschlüsse in Form von negativen Kristallen oder aber völlig unregelmäßig umgrenzte Flüssigkeitseinschlüsse zugrunde liegen. Offensichtlich wurden für die Untersuchungen jeweils Flüssigkeitseinschlüsse innerhalb derselben Anreicherung von Einschlüssen genommen. Ein verallgemeinerter Schluß für die Bildungstemperatur des ganzen Kristalls ist nicht ohne weiteres zulässig, da ein Kristall langsam unter sich stets verändernden Bedingungen wachsen kann.

Die Temperaturbestimmungen von KOENIGSBERGER und MÜLLER liegen aber auch bei den verschiedenen untersuchten Quarzkristallen von verschiedenen Fundorten sehr nahe beieinander — zwischen 199° und 229°. Offenbar haben die alpinen Zerrkluftquarze in diesem Temperaturbereich einen wesentlichen Teil ihrer Bildungsgeschichte durchgemacht.

Bei der Untersuchung von Rohplatten und Fertigpräparaten muß auf die Anwesenheit von Bläschen und Hohlräumen mit Flüssigkeitsinhalt geprüft werden, ferner auch auf feste Einschlüsse, die in grosser Mannigfaltigkeit in den alpinen Quarzen beobachtet werden können (vgl. Abb. 17, S. 22). Die Dimensionen der Einschlüsse sind dabei von größerer Bedeutung für die Verwendbarkeit als ihre mineralogische Beschaffenheit. Größe und Anordnung der Einschlüsse schwanken in weiten Grenzen; es lassen sich keine allgemeinen Angaben darüber machen. Einschlüsse in der Größenordnung von 0,01 mm werden sich bereits störend bemerkbar machen, besonders wenn sie in Häufung vorliegen.

**E. Prüfung der Lage der optischen Achse** oder eine anderweitige Orientierung auf kristallographische Bezugsrichtungen sind in verschiedenen Stadien der Anfertigung von piezoelektrischen Präparaten vorzunehmen. Bis zu einer gewissen Genauigkeit können diese Bestimmungen mit optischen Methoden allein durchgeführt werden. Vielfach wird die optische Untersuchung anschließend an die Ätzung vorgenommen. Das bietet besonders bei der Untersuchung von geneigten Y-Schnitten Vorteile.

Die Richtung der optischen Achse kann bei einem Quarzpräparat auf zwei Arten durch Untersuchung im polarisierten Licht festgelegt werden: orthoskopisch und konoskopisch. Die orthoskopische Methode ist ausreichend, wenn die Lage der optischen Achse ungefähr bekannt ist und eine Verwechslung der zwei Dunkelstellungen nicht zu befürchten ist. Ist dies jedoch der Fall, so kann durch eine Beobachtung auf dem Drehtisch jede Unsicherheit ausgeschaltet werden. Man kann dabei folgendermaßen vorgehen. Bei Betrachtung zwischen gekreuzten Nikols wird das Präparat, außer wenn es sich um einen Schnitt senkrecht zur optischen Achse handelt, bei voller Drehung um die Normalenachse N ( $A_1$  nach



BEREK) vier Dunkelstellungen aufweisen, die zwei möglichen Stellungen der Ebene senkrecht zur optischen Achse entsprechen. Bei Drehung um die Kontrollachse K ( $A_4$  nach BEREK) wird Dunkelstellung nur dann erhalten bleiben, wenn verschiedene Lagen der horizontalen Achse H ( $A_2$  nach BEREK) eingestellt werden, wenn die optische Achse in Richtung H, also NS, verläuft. Diese einfache Bestimmung ist nur dann ausreichend, wenn die optische Achse in der Plättchenebene liegt. Bei nicht geneigten X-Plättchen und bei nicht geneigten Y-Plättchen trifft dies zu. Diese beiden verbreiteten Schnittlagen können daher rasch in der angegebenen Weise auf die Lage der optischen Achse geprüft werden.

Anders verhält es sich bei Präparaten, bei denen die optische Achse nicht in der Plättchenebene liegt. Bei den üblichen AT-, BT-, CT-Schnittlagen, ferner bei allen Schnitten, bei denen die optische Achse nicht stärker als etwa  $50^\circ$  von der Plattennormale abweicht, ist es meist möglich, die optische Achse direkt, durch Betätigen der Drehachse H und K, in die Mikroskopachse M ( $A_5$  nach BEREK) überzuführen. Bei andern Schnittlagen, wenn die Winkeldifferenz zwischen Plattennormale und optischer Achse größer ist, kann man die optische Achse, wiederum durch Betätigen der Drehachse H und K, in die NS-Richtung bringen. Bei den geneigten Schnittlagen ist der Drehsinn zu beachten.

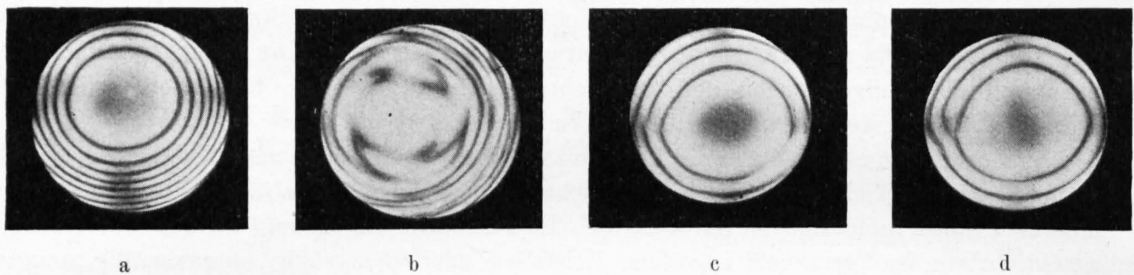


Abb. 24. Achsenbilder, auf dicken Z-Platten.

- a und b: vorwiegend R-Quarz, Furka  
 c und d: vorwiegend L-Quarz, Schöllenen  
 a: nahezu senkrecht zur c-Achse. Unregelmäßige Form  
 b: Diskontinuitätsstelle, Überlagerung R-L  
 c und d: Diskontinuitätsstelle an der Grenze von Dauphiné-Verzwilligung.

Bei Präparaten annähernd senkrecht zur optischen Achse ist die Anwendung der konoskopischen Methode von Vorteil. Sie läßt sich auch bei dicken Z-Platten mit geeigneten Objektiven auf dem gewöhnlichen petrographischen Mikroskop durchführen. Bequemer sind jedoch in diesem Fall besondere, für den Zweck konstruierte Instrumente, wie das Polariscope und das Conoscope. Das Polariscope gestattet kleine Abweichungen von der normalen Lage der optischen Achse zu bestimmen, das Conoscope bietet zudem noch die Möglichkeit, durch zweikreisiges Bewegen des Objektes die optische Achse genau einzustellen.

Fällt die optische Achse mit der Plattennormalen zusammen, so haben wir bei konoskopischer Betrachtung einen zentralen Fleck, das Melatop, der wegen der optischen Aktivität des Quarzes nicht dunkel, sondern in Abhängigkeit von der Präparatdicke verschieden gefärbt erscheint, ferner ein dunkles Achsenkreuz, das bei dicken Präparaten oft nur undeutlich erkennbar ist, sowie konzentrische farbige Ringe, die Isogyren. Beim Verschieben des Präparates kann man ohne weiteres erkennen, ob die Schnittlage senkrecht zur optischen Achse ist und außerdem, ob irgendwelche Unregelmäßigkeiten vorliegen. In diesem Fall sind eine Anzahl komplizierter Erscheinungen wahrzunehmen. Das Achsenbild erscheint häufig deutlich zweiachsig, beim Verschieben des Präparates bewegt es sich diskontinuierlich im Gesichtsfeld. Es hängt dies zusammen damit, daß der alpine Quarz nicht einheitlich gebaut ist, sondern aus Lamellen besteht, die untereinander nicht genau parallel sind. Liegt an irgendeiner Stelle des Präparates Brasilianer-Verzwilligung vor, so erkennt man (durch Überlagerungserscheinungen häufig etwas undeutlich) Airysche Spiralen. Abb. 24.

Ist das Präparat geneigt, so kann die Lage des Ausstichpunktes der optischen Achse aus der Lage der Isogyren berechnet werden. Diese werden exzentrisch im Gesichtsfeld ausstechen; bei größerer

Neigung wird nur eine der Isogyren im Gesichtsfeld sein. Der Neigungswinkel ist durch folgende

Beziehung gegeben: 
$$\sin V = \frac{D}{1.55} \cdot K$$

wobei D der Abstand des Ausstichpunktes der optischen Achse vom Zentrum des Gesichtsfeldes, 1.55 die mittlere Lichtbrechung von Quarz in genügender Annäherung und K eine Instrumentenkonstante darstellt (bei jedem Objektiv verschieden), die durch Eichung an einem bekannten zweiachsigen Mineral ermittelt werden kann. Dabei wird folgendermaßen vorgegangen: ein Isogyrenbalken wird ins Zentrum der Mikrometerskala eingestellt; durch Drehen des Mikroskoptisches wird der Isogyrenbalken um den Abstand d verschoben. Es empfiehlt sich, eine symmetrische Einstellung, —d, vorzunehmen und verschiedene Bestimmungen zu mitteln. Der auf dem Teilkreis des Mikroskoptisches dieser Bewegung d des Isogyrenbalkens entsprechende Winkel sei  $\alpha$ ; der Neigungswinkel  $\beta$  von der eingestellten Isogyrenlage in bezug auf Mikroskopachse ist dann gegeben durch die Beziehung

$$\sin \beta = \frac{d}{1.55 \cdot K} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} V = \frac{\operatorname{tg} \beta}{\sin \alpha}.$$

Die Hauptschwierigkeit liegt in der Bestimmung des Winkels  $\alpha$ . Die Genauigkeit, die man bei dieser Bestimmung erreichen kann, ist nicht sehr groß und rechtfertigt oft den Zeitaufwand nicht. Rasch und einigermaßen genau ist hingegen die Methode, den Mikroskoptisch während der Beobachtung des Achsenbildes um eine horizontale Achse zu drehen. Wenn die Abweichung der optischen Achse von der Plattennormalen nur gering ist, läßt sich durch zwei konjugierte Einstellungen die Lage der optischen Achse ermitteln. Das Theodolit-Mikroskop eignet sich gut für diese Bestimmung.

In der Schwingquarz-Industrie in Amerika wird für die orthoskopische Ermittlung der Lage der optischen Achse in Scheiben auch das „stauroscope“ verwendet. Dieses Instrument besteht im wesentlichen aus zwei Polarisationsfiltern. Es wird in zwei Ausführungen benützt, zur normalen Betrachtung, zB. X-Scheiben, das „mounting stauroscope“; und zur Beobachtung unter  $45^\circ$  ca., das „angular view stauroscope“. Das Schiefe Instrument ist geeignet, um schief geschnittene Scheiben in bezug auf X zu orientieren; es kann so die X- und die Z-Richtung annähernd bezeichnet werden — ausreichend als Anhaltspunkt für die Röntgenbestimmung.

**F. Schlierenmethode.** Senkrecht zur Hauptachse geschnittene polierte Quarzplatten zeigen in der Durchsicht vielfach eine leicht schlierenartige radiale Streifung (Abb. 25, 26, 27). Diese Erscheinung erinnert ein wenig an die Schlieren, die man beim Auflösen von Zucker in Wasser sehen kann. Es handelt sich dabei aber grundsätzlich um etwas anderes, denn die Schlieren sind nicht durch Fremdstanz von abweichender Lichtbrechung hervorgerufen (Abb. 28).

Die Erscheinung von Schlieren bei der Betrachtung in parallelem Licht in der Durchsicht ist schon lange bekannt; sie bildet das Wesentliche in der sog. Schlierenmethode, die erstmals 1864 beschrieben worden ist (A. TÖPLER, 1864, sowie zwei weitere Mitteilungen 1866, 1867). Speziell für die Untersuchung von Quarz wird die Methode erstmals von KUNDT (1883) angegeben. KUNDT untersuchte parallel und senkrecht zur Hauptachse geschnittene Quarzpräparate. Er erkannte dabei, daß einheitlich erscheinende Quarzkristalle häufig aus Lamellen bestehen und daß diese Lamellen schief liegen; sie erscheinen in Präparaten parallel der Hauptachse abgeschnitten. Bemerkenswert ist der Hinweis, daß die Schlierenmethode bei der Untersuchung des thermoelektrischen Verhaltens von Quarzplatten nützlich sei.

Der TÖPLERsche „Schlierenapparat“ und die von ihm beschriebene Schlierenmethode gerieten dann in Vergessenheit. Als WEIL (1931) ganz analoge Beobachtungen anstellte, hatte er offenbar keine Kenntnis von der TÖPLERSchen Methode. WEIL stellte fest, daß sich in Schnitten von Quarzkristallen senkrecht zur Hauptachse Schichten (plages) zeigen, und zwar vorherrschend senkrecht auf drei nicht benachbarten Prismenflächen. WEIL verknüpft seine Feststellungen mit Beobachtungen über das Ätzverhalten, auf Grund deren er zwei Typen von Quarz unterscheidet. An Quarzkristallen vom Typ S, nach WEIL, dem wesentlich die alpinen Quarze angehören (besonders genannt Tavetsch, Göschenen), beobachtete WEIL auf den Prismenflächen häufig Linien, die der c-Achse mehr oder weniger parallel laufen und durch welche die horizontale Streifung auf den Prismenflächen unter-

brochen wird. Diese Suturen finden sich, nach WEIL, nicht am Quarz vom zweiten Typus, Typ L, zu dem außer den Quarzen vom Dauphiné auch die Quarze vom Binnental, von Middleville, von Hot Springs und von Brasilien gehören.

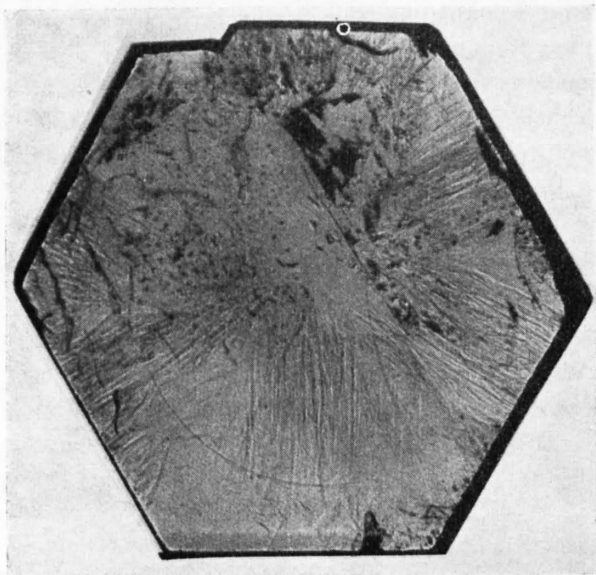


Abb. 25

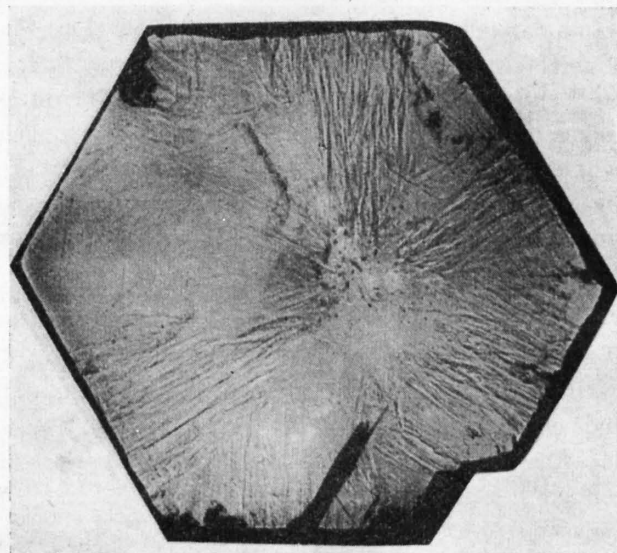


Abb. 26

Abb. 25–27. **Schlieren.** Durchsicht durch polierte Z-Platten von ca. 2 cm Dicke in parallelem Licht. 1:1.  
Verschiedene Schnitte eines R-Quarzkristalls, Länge 25,7 cm, Durchmesser 8,1 cm. Furka.

Abb. 25. Durchblick durch den obersten Schnitt, Abb. 26 entspricht Schnitt 2 und Abb. 27 Schnitt 3. Diese Aufnahmen wurden in der Weise erhalten, daß im parallelen Licht auf der optischen Bank unmittelbar an die durchleuchtete Quarzplatte eine photographische Platte angelegt wurde. Risse, Häufung von Einschlüssen sowie die  $\pm$  radial verlaufenden Schlieren sind deutlich erkennbar. Sie sind also Schattenbildern vergleichbar.

Durchblicksrichtung und Auflagefläche sind bei Abb. 25, 26 und 27 nicht die gleichen; daher scheinen die Bilder nicht aufeinander zu passen.

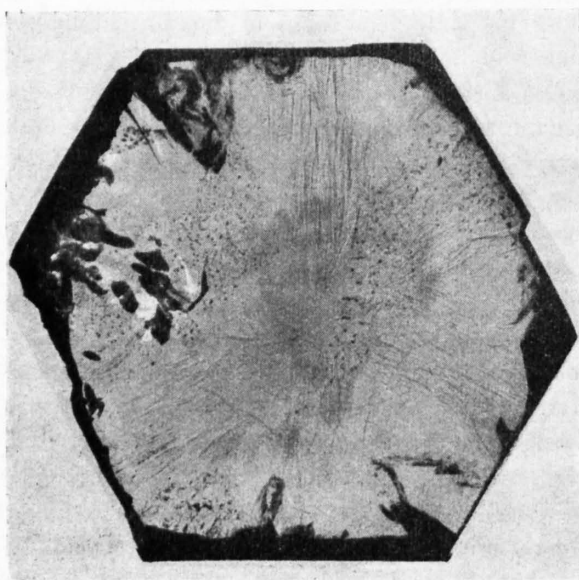


Abb. 27

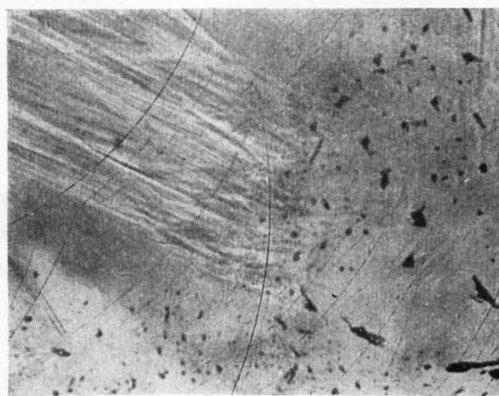


Abb. 28

Abb. 28. Dieselbe Z-Platte wie in Abb. 27, in polarisiertem Licht. Vergrößerung 7:1. Visuell sehr farbiges Bild durch Streifen und Flecken mit verschiedenen Interferenzfarben. Die Schlieren (s. Abb. 25–27) setzen häufig an Zonen mit gehäuften kleinen Einschlüssen ab (Bildmitte).



WEIL ging bei dieser Einteilung von der Beobachtung aus, daß sich zwei Quarzkristalle, der eine von La Gardette-en-Dauphiné (daher Typ L), der andere von Göschenen (= St. Gotthard, daher Typ S), unterschiedlich verhielten. Während der erste, wenigstens andeutungsweise, negative Kristallformen als Ätzergebnis zeigte, verhielt sich der Kristall von Göschenen völlig anders. Es erfolgte am Boden und rings um die Höhlung, die WEIL bei seinen Auflösungsversuchen zur Einführung der Flußsäure angebracht hatte, Zerfall in Spaltstücke, die in bezug auf den Kristall symmetrisch lagen. Ätzung bis zum Zerfall ist eine nicht reversible Maßnahme und muß daher ungeeignet zur Unterscheidung von zwei Typen erscheinen. Aber abgesehen von diesem praktischen Einwand ist die Einteilung von WEIL auch prinzipiell nicht stichhaltig. Es geht dies schon aus seinen eigenen Beobachtungen hervor. WEIL führt drei Erscheinungsformen an, und zwar Ätzung, Suturen und unregelmäßige Doppelbrechung.

	Typ S	Typ L
Ätzung	Zerfall	negative Kristallformen
Suturen	anwesend	abwesend
Unregelmäßige Doppelbrechung	anwesend	anwesend.

Diese drei Erscheinungsformen sind aber nicht unabhängig voneinander, sondern sie bedingen sich gegenseitig. Wenn Suturen zu beobachten sind, muß auch unregelmäßige Doppelbrechung auftreten; bei Ätzung kann dann ein Zerfall stattfinden. Alle drei Erscheinungen hängen zusammen und weisen auf den lamellaren Bau des Kristalls hin. Wenn Suturen nicht beobachtet werden konnten, das Doppelbrechungsverhalten jedoch die charakteristischen Unregelmäßigkeiten aufweist, so zeigt das lediglich, daß die Beobachtung der Doppelbrechung ein empfindlicheres Kriterium für die Feststellung von Baufehlern darstellt als das negative Merkmal des Nicht-Beobachtens von grobwahrnehmbaren Suturen.

Wo die von WEIL für Quarz vom Binnental beschriebenen Doppelbrechungserscheinungen auftreten, liegen Baufehler vor, auch wenn sich keine Suturen auf den Prismenflächen wahrnehmen lassen. Quarzkristalle vom Binnental zeigen übrigens vielfach Suturen.

Die Unterscheidung von zwei Typen L und S im Sinn von WEIL erscheint also nicht zweckmäßig. Hingegen gibt die Schlierenmethode eine Möglichkeit, feine innere Störungen und Unregelmäßigkeiten im Bau der Kristalle festzustellen. Wo sich bei Betrachtung von Basisplatten Schlieren zeigen, kann man ohne weiteres auf Baufehler schließen.

LAEMMLEIN bedient sich der von TÖPLER angegebenen Schlierenmethode bei der Untersuchung von gewundenen Quarzen. Er stellt fest, daß der parkettartige Mosaikbau, der bei der Ätzung zum Vorschein kommen kann, sich mit der Schlierenmethode erkennen läßt. Bei Quarzen von alpinem Typ fand er stets die Schlierenerscheinung. Er schließt daraus, daß die Quarze von alpinem Typ aus einer großen Anzahl von Zweigen (BETB) von Subindividuen bestehen. LAEMMLEIN beobachtete auch, daß bei der Ätzung mit HF die Grenzen der Teilindividuen („blocks“) zuerst in Erscheinung treten und er folgert daraus, daß zwischen den Gittern der Teilindividuen eine molekulare Bindung fehlt. Nach seiner Auffassung entsprechen die Schlieren den Grenzen zwischen den verschiedenen Zweig-Subindividuen. Die Untersuchung erfolgte an polierten Basisplatten, in Durchsicht und auch durch Projektion mittels eines Objektivs. Es lassen sich auf diese Art auch kleine „optische Defekte“ photographisch festhalten. Da LAUE-Röntgenaufnahmen durch Teile mit derartigen feinen Schlieren noch ein völlig normales, ungestörtes Bild ergaben, folgert LAEMMLEIN, daß die Schlierenmethode die genaueste Methode darstellt, um Mängel in Quarzplatten festzustellen.

Zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern zeigen beidseitig polierte Basisplatten von alpinem Quarz unruhig geflammte Doppelbrechungsfarben, gelegentlich in mehr oder weniger radial streifiger Anordnung (vgl. Abb. 23).

Sowohl Schlieren als auch die bei Quarzkristallen mit Schlieren stets auftretenden unregelmäßigen Doppelbrechungserscheinungen sind an makroskopisch völlig klaren Bergkristallen zu beobachten. BRAUNS (1891, S. 199) vertrat, trotz der Beobachtungen von TÖPLER und KUNDT, die Meinung, daß alle klaren Kristalle von Quarz optisch normal seien und daß nur die trüben Kristalle optische Anomalien aufweisen. Im übrigen nimmt er an, daß die optischen Anomalien durch innere Spannungen hervorgerufen werden, „durch den Druck des Gebirges, bisweilen vielleicht auch durch andere störende Einflüsse während des Wachstums“.

Die Schlieren und die mit ihnen zusammenhängenden unregelmäßigen Doppelbrechungserscheinungen haben jedoch mit nachträglich hervorgerufenen Spannungen nichts zu tun. Untersucht man



Abb. 29. **Lamellen.** X-Plättchen, ca. 1 mm dick. R-Quarz, Länge 4,5 cm, Durchmesser ca. 2 cm. Gotthard. Vergrößerung ca. 4:1, pol. Licht.

dicke Dünnschliffe von Quarzpräparaten, bei denen die Hauptachse in der Schliffebene liegt, zB. Y-Schnitt oder X-Schnitt, im polarisierten Licht, so zeigen sich bei alpinen Quarzen sehr häufig Lamellen. Die Längsachse dieser Lamellen stimmt mehr oder weniger mit der Hauptachse des Kristalls überein, aber es bestehen deutliche Abweichungen in der Orientierung benachbarter Lamellen. Die Abweichungen der Längsachsen benachbarter Lamellen betragen 1 bis 3°; bringt man eine Lamelle in Dunkelstellung, so kommen durch die Doppelbrechung die benachbarten Lamellen deutlich zum Vorschein. An Schnitten parallel einer Prismenfläche läßt sich feststellen, daß die Grenzen dieser Lamellen mit den Suturen zusammenfallen. Die Teilindividuen, die diesen Lamellen entsprechen, sind durch Flächen begrenzt, die an Formen des ganzen Quarzkristalls erinnern. So kann man nach den Doppelbrechungstreifen Endflächen vermuten, die an Rhomboeder erinnern (Abb. 29, 30, 31).

Die Teilindividuen haben verschiedene Größe und erfüllen den ganzen Kristall nicht gleichmäßig. Die Breite der Lamellen, die man auf den Prismenflächen durch die Suturen wahrnimmt, schwankt zwischen weniger als 1 mm und mehr als 10 mm. Auf den Prismenflächen und besonders deutlich in dicken Dünnschliffen parallel der Prismenzone sieht man, wie Teilindividuen mehr oder weniger scharf abgrenzen (Abb. 32). An den Doppelbrechungstreifen benachbarter Teilindividuen erkennt man, daß außer der Drehung der Hauptachse eine Drehung um die Hauptachse vorliegen muß. LAUE-Röntgenaufnahmen von senkrecht zur Hauptachse geschnittenen Quarzplatten zeigen Punktverdoppelung, die nach E. BRANDENBERGER einer Drehung um die c-Achse von etwa 2° entspricht.

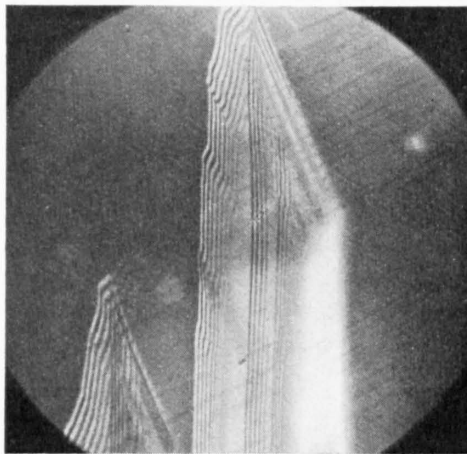


Abb. 30a

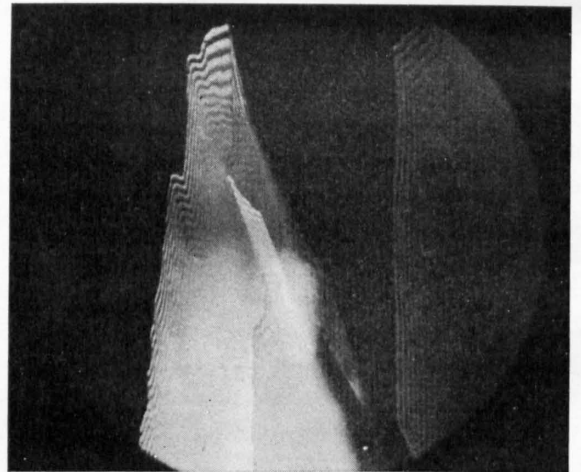


Abb. 30b

Abb. 30a und 30b. **Lamellen.** X-Plättchen, ca. 1 mm dick, aus dunkelbraun gefärbtem L-Quarz, Länge ca. 10 cm, Durchmesser ca. 6 cm. Göscheneralp. Vergrößerung 18:1. Polarisiertes Licht, optische Achse verläuft NS. Durch Doppelbrechungstreifen sind die  $\pm$  keilförmig-wellig abgrenzenden Lamellen kenntlich. „Endspitzen“ von Lamellen.

Durch die beobachtete Lageverschiedenheit der Dunkelstellung benachbarter Teilindividuen von 1 bis 3° haben wir eine Erklärung für die in Basisplatten beobachteten Schlieren. Es müssen in der Tat Lichtbrechungsunterschiede entsprechend der verschiedenen Orientierung auftreten.

Bei einer Abweichung von  $3^\circ$  wäre die Lichtbrechung in der Längsrichtung des Kristalls  $n_y' = 1.5534 \cos 3^\circ = 1.5508$ ; bei  $4^\circ$  wäre sie 1.5492. Derartige Unterschiede in der Lichtbrechung müssen sich deutlich bemerkbar machen. Sie müssen noch deutlicher erscheinen als diesen Werten entsprechen würde, weil die Teilindividuen Abweichungen ihrer Längsrichtungen zeigen, die in bezug auf die Hauptachse des Kristalls in verschiedenen Richtungen liegen. Die feinen Schlieren, die man bei der Durchsicht durch eine polierte Basisplatte von alpinem Quarz wahrnehmen kann, sind viel enger angeordnet als die auf den Prismenflächen jeweils festgestellten Suturen es erwarten lassen. Es ist das damit zu erklären, daß die Schlieren ein virtuelles Phänomen darstellen — ihre Lage scheint sich bei leichtem Bewegen und Verkanten des Präparates ständig zu verändern —, das nur in relativ dicken Schnitten zu beobachten ist, und daß ein Überlagerungseffekt vorliegt.

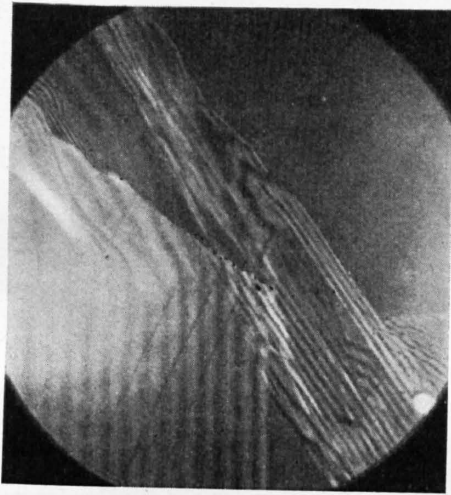


Abb. 31. Überlagerung verschiedener Lamellen, polarisiertes Licht. Vergrößerung 18:1. X-Plättchen, ca. 1 mm dick. L-Quarz. Gotthardtunnel. Optische Achse verläuft NS.

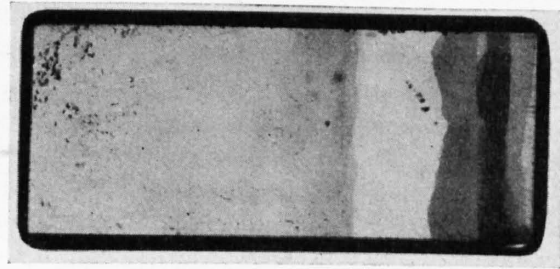


Abb. 32. Lamellen, polarisiertes Licht. Vergrößerung ca. 2:1. Y-Plättchen, ca. 1 mm dick (Z-Achse NS; X-Achse EW). L-Quarz. Gotthardtunnel.

Die Doppelbrechungserscheinungen, die man an polierten Basisplatten von alpinem Quarz im polarisierten Licht wahrnehmen kann, stehen ebenfalls in Zusammenhang mit der abweichenden Orientierung der Teilindividuen. Es kommen darin zwei Erscheinungen zum Ausdruck: die normale Doppelbrechung und die durch die optische Aktivität bedingten Interferenzfarben. Wenn eine Abweichung der Plattenormale von der Richtung der optischen Achse vorliegt, muß in einer Basisplatte Doppelbrechung auftreten. Wegen der optischen Aktivität wird andererseits auch eine genau senkrecht zur optischen Achse geschnittene Basisplatte zwischen gekreuzten Polarisatoren nicht dunkel erscheinen. Wenn bei den Teilindividuen eine Abweichung der Orientierung vorliegt, und zwar so, daß die optische Achse der Teilindividuen mit der Hauptachse des Kristalles nicht parallel verläuft, so müssen bei den Teilindividuen bei Beobachtung mit polarisiertem Licht verschiedene Interferenzfarben auftreten.

Die bei alpinem Quarz beobachteten unregelmäßigen Doppelbrechungserscheinungen lassen sich somit durch das Auftreten von in ihrer Orientierung untereinander leicht abweichenden Teilindividuen erklären. Spannungsdoppelbrechung, etwa im Zusammenhang mit Einschlüssen, kann auch vorliegen, spielt aber sicher eine geringere Rolle.

## 2. Die Ätzmethode.

Die Ätzmethode beruht auf der Erscheinung, daß bei Anwendung von geeigneten Lösungsmitteln auf Grenzflächen kristalliner Substanzen ungleiche Lösung stattfindet. Es entsteht vorerst keine gleichförmig glatte Abtragungsfläche, sondern es bilden sich mehr oder weniger dicht beieinanderliegende Ätzgrübchen. Diese Ätzgrübchen haben eine für die Flächensymmetrie charakteristische Form. Sinngemäß ist zwischen natürlicher und künstlicher Ätzung zu unterscheiden.

Die Ätzmethode stellt ein außerordentlich wertvolles Hilfsmittel bei der Untersuchung von Quarz in bezug auf die Eignung für piezoelektrische Verwendung dar. Beim heutigen Stand der Untersuchungsmethoden muß sie sogar als unentbehrlich bezeichnet werden. In Verbindung mit optischen Methoden kann man durch die Beobachtung der Ätzfiguren an Quarzpräparaten meistens mit



genügender Annäherung feststellen, welche Orientierung vorliegt: vielfach läßt sich auch entscheiden, ob es sich um R- oder L-Quarz handelt. Ferner läßt sich ohne weiteres erkennen, ob Verzwillingung vorliegt und wie die Zwillingsgrenzen auf der Ätzfläche verlaufen. Die Feststellung der Orientierung und des Drehungssinns kann auch mit andern Methoden erfolgen. Die Ätzmethode stellt aber bis jetzt die einzige praktisch brauchbare Methode dar, um Dauphiné-Verzwillingung an Quarzpräparaten mit Sicherheit festzustellen und die Zwillingsgrenzen sichtbar zu machen.

**A. Geschichtliches.** Die erste Anwendung der Ätzmethode scheint die Behandlung von polierten Anschnittflächen von Meteoriten mit verdünnter HCl zu sein — 1808. Es entstehen dabei die als WIDMANNSTÄTTERsche Figuren bekannten Anätzungen. Eine frühe Publikation über Ätzung an Kristallflächen stammt von DANIELL (1816). DANIELL hat bei verschiedenen wasserlöslichen Substanzen, wie Alaun, Borax, Eisensulfat usf., Lösungsversuche vorgenommen, ferner auch bei metallischem Nickel durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure sowie bei Quarzkristallen und poliertem Hornstein durch Einwirkung von verdünnter Flußsäure. Er beobachtete auf den Prismenflächen von angeätzten Quarzkristallen schwach hervortretende, geradlinige Ätzgebilde parallel der Grundkante und den Seitenkanten der Rhomboederflächen sowie parallel der Prismenkanten. Offenbar waren die von DANIELL untersuchten Quarzkristalle nach dem Brasilianer-Gesetz verzwillingt.

Nach der Publikation von DANIELL wurde erst wieder in der Arbeit von LEYDOLT (1855) die Ätzmethode bei der Untersuchung von Quarz in großem Maßstab verwendet. In manchen späteren Publikationen wird daher die Ätzmethode rundweg als die Methode von LEYDOLT bezeichnet und etwa der optischen Untersuchung gegenübergestellt, die dann Methode von DESCLOIZEAUX genannt wird. Diese Bezeichnungen sind jedoch weder historisch noch praktisch berechtigt.

LEYDOLTs Untersuchungen führten wesentlich weiter als die von DANIELL. Seine Interpretationen sind aber heute größtenteils überholt. Wichtig bleibt die von ihm angestellte Beobachtung der Uneinheitlichkeit sogenannter Einzelkristalle. Vor allem hat die Ätzung die intensive Zwillingsbildung erkennen lassen. Bereits LEYDOLT hat festgestellt, daß sich bei Betrachtung mit seitlich auffallendem Licht entweder zwei Töne matt/glänzend oder deren vier zeigen. Er führt dies richtig auf die verschiedene Lage der reflektierenden Flächen zurück. Auf geätzten Schnitten parallel (0001) erkannte er bei mikroskopischer Untersuchung nahe aneinandergelegene kleine, regelmäßige Vertiefungen; dieser Ätzbildungen wegen erscheint die geätzte Fläche rauh. LEYDOLT erkannte, daß bei diesen Vertiefungen eine Kombination verschiedener Ätzformen vorliegen kann. Nach seiner Auffassung entsprechen die Ätzformen in ihrer Lage ganz bestimmten kristallographischen Formen, und zwar Rhomboeder positiv und negativ, trigonale Pyramide positiv und negativ, rechtes und linkes Trapezoeder positiv und negativ. Diese Auffassung steht jedoch mit den Ergebnissen von genaueren Untersuchungen nicht in Übereinstimmung. Auch die Ansicht, die sich LEYDOLT auf Grund des Ätzverhaltens über den Bau der Kristalle bildete, läßt sich nicht aufrechterhalten. Art der Problemstellung und die von ihm angegebene Untersuchungstechnik wirkten fördernd wenn sich auch einige seiner Interpretationen in der Folge nicht halten konnten.

LEYDOLT hat das Sternphänomen gekannt, das für einige Jahrzehnte in Vergessenheit geriet und von GRAMONT (1931) neu entdeckt wurde. Ferner beschreibt LEYDOLT mit Ausführlichkeit eine Methode, Abdrücke von Ätzerscheinungen auf Hausenblase anzufertigen: zwischen Gläsern montiert eignen sich die dünnen Gelatineplättchen sehr gut für die mikroskopische Untersuchung.

Nach der Publikation von LEYDOLT sind, im Abstand von einigen Jahrzehnten, eine Anzahl Arbeiten über die Ätzmethode veröffentlicht worden, von denen einige direkt auf Quarz Bezug nehmen. Es zeigte sich bald, daß die Verhältnisse bei der Ätzung von Mineralien sehr komplizierte sein können; eine Anzahl von Erscheinungen, die bei der Bildung von Ätzfiguren auftreten, sind auch heute noch nicht völlig abgeklärt. Es mag dies ein Grund dafür sein, daß die Ätzmethode als Hilfsmittel bei mineralogischen Untersuchungen lange nicht so allgemein bekannt ist, wie es ihrer Verwendbarkeit entspricht. Vom praktischen Gesichtspunkt aus war die Feststellung von Bedeutung, daß schon bei ein und demselben Kristall die durch Ätzung erzeugten Lichtschimmer nicht eine konstante Lage aufweisen. MOLENGRAAFF (1888) stellte eingehende Untersuchungen von natürlichen und künstlichen Ätzungen an Quarz an; als Ätzmittel verwendete er Flußsäure und Alkalikarbonat. Die goniometrische

Messung der Maxima der Lichtschimmer zeigte erhebliche Schwankungen. Die innern Ätzflächen, durch die die Ätzvertiefungen begrenzt sind, sind häufig gerundet; sie entsprechen nach MOLENGRAAFF Zylinderflächen mit veränderlicher Krümmung. BAUMHAUER (1887 und 1894) beobachtete, daß sowohl die Art und Konzentration des Ätzmittels wie auch die Dauer der Ätzung einen Einfluß auf die Orientierung der Ätzfiguren haben. Er gibt aber Winkelwerte, die durch Mittelwertbildung auf Bruchteile von Minuten ausgerechnet sind, als ob es sich um exakte Messungen handeln würde. Messungen, die nicht an Quarz ausgeführt wurden, ergaben, daß die Änderung der Orientierung der Änderung der Konzentration des Ätzmittels in stetiger Weise folgt. Es ist daher wenig wahrscheinlich, daß den Teilfacetten der Ätzgebilde immer rationale Indizes entsprechen. Ferner beobachtete BAUMHAUER, daß gleichzeitig (dh. als Ätzerfolg nur einer Ausgangskonzentration) verschiedene Ätzfiguren entstehen können.

Daß der Lösungsvorgang bei Anwendung verschiedener Säuren nicht in allen Einzelheiten derselbe ist, hatte VON EBNER (1884) bei Ätzversuchen an Kalkspat und Aragonit beobachtet. Er nimmt aber trotzdem an, daß die Richtung, nach welcher die Ätzung am leichtesten erfolgt, für alle Ätzmittel, die überhaupt wirksam sind, dieselbe ist. Unterschiede, die er bei der Ätzung mit HCl und mit Phosphorsäure in den Ätzergebnissen beobachtete, hängen seiner Meinung nach nur mit der chemischen Natur der angewandten Säure und nicht mit der Konzentration zusammen. Offenbar überlagern sich hier zwei Erscheinungen. VON EBNER unterscheidet zwischen instantanen und ratardierte Ätzgebilden. Es handelt sich dabei um Endglieder einer Reihe von Formen, die durch Übergänge miteinander verbunden sind und die sich wesentlich durch verschiedene Geschwindigkeit der Löslichkeit unterscheiden.

1891 erschien eine Arbeit von BÖMER (1891), die sich besonders mit den Verhältnissen beim Quarz befaßte. Das untersuchte Material bestand aus gut ausgebildeten, aber vielfach reichlich mit Einschlüssen durchsetzten sedimentogenen Neubildungen; Bergkristalle alpiner Provenienz wurden von BÖMER nicht untersucht. BÖMER stellte fest, daß die Ätzfiguren, bzw. ihre Lage, von Konzentration und Dauer der Ätzung abhängig sind. So findet er zB. bei einem einfachen R-Kristall bei Anwendung von HF in verschiedenen Konzentrationen:

Verdünnte HF (bis ca. 20 %)	sehr flaches Rhomboeder, Neigung zu (0001) nur ca. 5—6°.
20—50 % HF	negative linke Trapezoeder, Spitzen zugeschärft durch flache rechte trigonale Pyramide.
Nach längerer Einwirkung von 50 % HF	Vorherrschen der trigonalen Pyramide, so daß die Trapezoeder zT. nicht mehr kenntlich sind.

Es hätte somit eine Drehung um fast 60° stattgefunden.

Konzentr. HF	nur trigonale rechte Pyramide, erheblich steiler als die durch verdünnte HF entstehenden rhom- boedrischen Ätzfiguren.
Nach längerer Einwirkung von konz. HF	Zuschärfung in der Lage positiver rechter Trape- zoeder.

Ätzung bei 100°, im Wasserbad, ergab sehr flache Rhomboeder, deren Neigung BÖMER mit etwa 3° 10' angibt. Diese scheinbar exakten Angaben sind zwar zT. nicht reproduzierbar; im ganzen führten die Beobachtungen von BÖMER jedoch einen Schritt weiter. Von besonderem Interesse ist seine Äußerung, daß im allgemeinen Kristalle mit abwechselnd großen und kleinen Rhomboederflächen — also Kristalle von trigonalem Habitus — den einfachsten Bau aufweisen, selbst wenn sie noch Zwillinge zweier gleichdrehender Individuen nach (1010) sind, während Kristalle mit gleich großen Rhomboederflächen — hexagonaler Habitus — in der Regel sehr kompliziert gebaut sind. Ferner stellte BÖMER fest, daß die Zwillingungsverwachsungen im allgemeinen um so verwickelter sind, je größer die Kristalle sind.



Im Gegensatz zu den Angaben von LEYDOLT findet BÖMER, daß sämtliche Ätzfiguren auf (0001) Ätzhügel sind und nicht Vertiefungen. An und für sich muß diese Meinungsverschiedenheit unwesentlich erscheinen, denn zwischen regelmäßig angeordneten Vertiefungen müssen notwendig regelmäßig angeordnete Erhöhungen liegen und umgekehrt. Die Erhöhungen können scharfkantig und ebenflächig ausgebildet sein und dann wird man den Eindruck haben, daß durch die Ätzung Ätzhügel entstanden sind.

Das Auftreten von viererlei Schimmer im reflektierten Licht ist ein Hinweis auf komplizierte Verwachsung. BÖMER spricht in diesem Zusammenhang von Zwillings- und Parallelverwachsung — wir würden die Erscheinung als Komplexzwilling Dauphiné-Brasilianer bezeichnen. Für die Beurteilung des Zwillingsbaus ist nach seiner Meinung nur die mikroskopische Untersuchung der Ätzgebilde maßgeblich, weil auch bei den kompliziertesten Verwachsungen nur zweierlei Schimmer auftreten kann. Es wird dies dann der Fall sein, wenn durch die Ätzung die zusätzlichen Ätzformen nicht deutlich entwickelt worden sind. Wenn die mikroskopische Untersuchung keine trapezoedrischen Ätzformen nachweisen kann, ist das andererseits nicht notwendig ein Beweis für das Fehlen von Komplex Dauphiné-Brasilianer-Verzwilligung.

BÖMER hat außer auf Schnitten parallel (0001) auch Ätzungen auf natürlichen Rhomboeder- und Prismenflächen vorgenommen. Er konstatierte dabei u. a. die bedeutend kleinere Ätzgeschwindigkeit auf den Prismenflächen.

Der bekannte Ätzversuch an einer Quarzkugel von MEYER und PENFIELD (1889) hat besonders schön die ungleichmäßige Lösungsgeschwindigkeit in verschiedenen kristallographischen Richtungen verdeutlicht. Es wurde dabei eine Quarzkugel, aus Material von unbekannter Provenienz, in willkürlicher Lage verwendet. Schon nach wenigen Stunden Ätzung in starker (technischer) Flußsäure ließ sich auf gegenüberliegenden Seiten durch das Auftreten von zwei dreieckigen Flecken der Ausstich der Trigyre erkennen; auf der Äquatorzone war die polierte Oberfläche durch die Ätzung nicht angegriffen.

Als Endstadium der Ätzung, nach mehrwöchiger Einwirkung der Flußsäure, erschien die Kugel linsenförmig abgeflacht. Bei diesem Versuch kam es nicht auf Feststellung der Orientierung und der allfälligen Verzwilligung an, da es sich in erster Linie darum handelte, ein Bild der verschiedenen Lösungsgeschwindigkeiten von Quarz in verschiedenen Richtungen zu erhalten.

Ätzversuche an Quarzkugeln wurden in der Folge wiederholt angestellt. Erwähnt sei der Versuch von BOND (1938). Die Versuchsbedingungen waren dabei insofern neu, als eine hohle Kugel verwendet wurde — und zwar, um eine bessere Durchleuchtung bei der mikroskopischen Betrachtung der Ätzfiguren zu ermöglichen. Auch hier wurde nicht geprüft, ob das untersuchte Quarzstück frei von Verzwilligung sei. Aber da die Untersuchung von BOND sich zur Aufgabe machte, verschiedene Bereiche des Ätzverhaltens durch die mikroskopische Untersuchung der Ätzfiguren auseinanderzuhalten, wäre es wichtig gewesen, auf die Verzwilligung im Untersuchungsobjekt zu achten.

Durch die Untersuchungen vom MÜGGE (1906) haben wir einen quantitativen Anhaltspunkt über die unterschiedliche Lösungsgeschwindigkeit in verschiedenen Richtungen. Seine Angaben, wonach für konzentrierte Flußsäure das Verhältnis der Lösungsgeschwindigkeiten auf den Flächen (0001), (0111), (1011), (1010) gleich  $0.46 : 0.11 : 0.028 : 0.003$  ist, gelten jedoch nur für besondere Bedingungen. In der Tat spielen außer der Orientierung die Temperatur und die Beschaffenheit der Ätzfläche eine ausschlaggebende Rolle für die Lösungsgeschwindigkeit. Auch Spuren von Verunreinigungen in der lösenden Flüssigkeit beeinflussen die Ätzung.

Unter sonst gleichen Bedingungen läßt sich die Äzwirkung von Flußsäure auf Quarz zudem durch Ultraviolett-Strahlung beeinflussen. CHOONG SHIN-PIAW (1944) stellte darüber Versuche an. Bei polierten Z-Schnitten fand er, daß die bestrahlte Partie viel flachere Ätzpyramiden aufweist und daß ferner eine Drehung der Orientierung der Ätzpyramiden stattgefunden hat — bis zu  $15^\circ$  —, und zwar entgegen dem Uhrzeigersinn bei R-Quarz und im Uhrzeigersinn bei L-Quarz. Im bestrahlten Teil der Platte erwies sich ferner die Löslichkeit der Quarzplatte in HF erheblich größer. Bei X- und Y-Schnitten war das Verhalten von bestrahlter und unbestrahlter Partie nahezu gleich.

**B. Interpretationsversuche.** Sowohl praktische Gesichtspunkte wie auch theoretische Erwägungen gaben Anlaß, Wachstum und Auflösung der Kristalle eingehend zu untersuchen. Experimen-



telle Ergebnisse und Interpretationsversuche haben ihren Niederschlag in einer großen Zahl von Publikationen gefunden, die in Zeitschriften und Einzelpublikationen verschiedener Disziplinen verstreut sind.

Ätzuntersuchungen haben nicht nur mineralogisches Interesse; sie berühren prinzipiell auch die Gebiete der Metallographie und der physikalischen Chemie.

Auch in neueren Arbeiten findet man hier und da völlig unhaltbare Interpretationen der Ätzmethode. Es mögen daher einige Hinweise erfolgen, die das Eindringen in die Materie erleichtern und die bisherigen Interpretationsversuche begreiflich machen sollen.

Ätzung ist ein Auflösungs- oder Zersetzungsvorgang. Da zwischen Wachstum und Auflösung eine gewisse Reziprozität besteht, ist es naheliegend, Vorstellungen über Vorgänge beim Wachstum in Betracht zu ziehen.

Wenn ein Kristall bei gleichbleibenden äußeren Umständen wächst, verschieben sich seine Flächen, gemäß dem Gesetz der Winkelkonstanz, parallel zu sich selbst. Die auf den Flächennormalen gemessene Verschiebung stellt daher ein Maß für die Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche dar. Die Verschiebungsgeschwindigkeiten sind, bei gleichbleibender Stoffzufuhr, nur für gleichartige Flächen gleich groß. Man kann das so ausdrücken, daß unter gegebenen Bedingungen jede Fläche eine bestimmte, von ihrer Größe und Umgrenzung unabhängige Verschiebungsgeschwindigkeit hat. Wenn während des Verschiebungsvorganges Zahl und Art der Flächen des Kristalls konstant bleiben, so wird er als „Endkörper“ des Wachstums bzw. der Auflösung bezeichnet. Beim Wachstum eines Konvexkörpers und bei der Auflösung eines Konkavkörpers bleiben am Endkörper die Flächen übrig, deren Verschiebungsgeschwindigkeiten Minima sind. Umgekehrt bilden Flächen mit maximalen Verschiebungsgeschwindigkeiten den Endkörper beim Auflösen eines Konvexkörpers und beim Wachstum eines Konkavkörpers. Aus der Verschiedenheit der Verschiebungsgeschwindigkeiten der Flächen lassen sich daher Schlüsse ziehen über die Ausbildung der Endkörper.

Über die Verschiebungsgeschwindigkeiten bei der Auflösung — beim Wachstum ist es nicht viel besser — liegen nur wenige brauchbare quantitative Angaben vor. Immerhin steht fest, daß Wachstum und Auflösung von der kristallographischen Richtung abhängig sind. Für die Erklärung dieser Erscheinung sind verschiedene Theorien entwickelt worden.

Nach der thermodynamischen Betrachtungsweise sind mikroskopische und besonders submikroskopische Kristalle nur dann mit einer Lösung in Gleichgewicht, wenn ihre Begrenzungsart dem Minimum der Oberflächenenergie entspricht; bei makroskopischen Kristallen ist dagegen der Einfluß der Oberflächenspannung praktisch gleich Null. Nach der Diffusionstheorie ist während des Auflösungsprozesses der Kristall stets mit einer dünnen Schicht gesättigter Lösung in Berührung. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist danach lediglich von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängig, die ihrerseits von dem Gefälle Sättigungskonzentration  $C_0$  minus augenblickliche Konzentration in der homogenen Lösung,  $C_2$ , bedingt ist. Das Diffusionsgefälle wird sich bei gleichbleibend intensiver Durchbewegung auf eine dünne Schicht  $s$  beschränken. Es läßt sich das so formulieren:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{s} S (C_0 - C_2)$$

wobei  $D$  = Diffusionskoeffizient und  $S$  = Oberfläche bedeutet.

In dieser Formulierung kommt die Richtungsabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit nicht zum Ausdruck. Um diese experimentell nachgewiesene Anisotropie zu erklären, sind verschiedene Überlegungen angestellt worden. Eine Hypothese geht dahin, daß die dem Kristall anhaftende Schicht  $s$  für jede Flächenart eine verschiedene Dicke hat. Auf dieser Annahme fußend wurden  $s$ -Werte errechnet, die zwischen 20 und 50  $\mu$  liegen oder gar 130  $\mu$  erreichen. Es ist aber höchst unwahrscheinlich, daß in einer Flüssigkeitsschicht von derartigen Dimensionen Diffusionsströmungen wirksam sein sollen und nicht Konvektionsströmungen bestimmend sind. Eine zweite Hypothese deutet die verschiedenen Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedener Flächen als Löslichkeitsunterschiede verschiedener Flächenlagen. Derartige Löslichkeitsunterschiede lassen sich aber weder theoretisch noch experimentell nachweisen. Nach einer dritten Hypothese wird die Wachstumsanisotropie als eine spezifische Wirkung der ver-

schiedenen Flächenlagen aufgefaßt. Statt der Sättigungskonzentration  $C_0$  ist dann eine Konzentration  $C_{1\ hkl}$  einzusetzen, die von wechselnden Kristallisationsgeschwindigkeiten  $k_{hkl}$  abhängig ist. Man kann das so ausdrücken:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 S \cdot (C_1 - C_0);$$
 aber diese und ähnliche Formulierungen sind nur in erster Annäherung gültig, weil die Annahme einer einfachen Proportionalität zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Übersättigung nicht zutreffend ist. Es ist jedenfalls experimentell festgestellt, daß die Verschiebungsgeschwindigkeit stark von der Übersättigung abhängig ist und daß sie auch erheblich durch einen „Randeffekt“ beeinflusst werden kann. Die Kristallisationsgeschwindigkeit  $k_{hkl}$  darf offenbar nicht so summarisch verstanden werden.

Auf einer mehr dynamischen Betrachtungsweise beruht die Molekulartheorie. Diese geht von der Überlegung aus, daß die offensichtlichen Unterschiede im Verhalten von verschiedenen Kristallflächen von der verschiedenen Netzebenenbesetzung und Valenzenabsättigung der Teilchen abhängig sein müssen. Zwischen der gesättigten Lösung und der Kristalloberfläche findet ein ständiger Austausch statt, wobei verschiedene Flächen eine unterschiedliche Austauschhäufigkeit aufweisen. Sind bereits Bruchstücke einer in Bildung — oder in Abbau — befindlichen Netzebene vorhanden, so wird die Reaktionswahrscheinlichkeit erhöht. Es erfolgen dann Wachstums- bzw. Auflösungsvorgänge nicht nur senkrecht sondern auch parallel zur Netzebene. Die meßbare Verschiebungsgeschwindigkeit ist wohl durch die langsamere Anlagerung, senkrecht zur Fläche bestimmt; für den Wachstums- bzw. Auflösungsvorgang ist jedoch der periodische Wechsel charakteristisch mit schnellem Verlauf in tangentialer Richtung und langsamerem normal zur Reaktionsfläche. Bei Wachstum und Auflösung handelt es sich nicht um einen kontinuierlichen, sondern um einen periodischen Vorgang. Dabei ist das Verhalten der Begrenzungsfläche von besonderer Bedeutung. Die Begrenzungsfläche darf man sich nicht als ideale Netzebene des Kristallgitters vorstellen. Außer den Ionenabständen, die sich für verschiedene Lagen theoretisch erwarten lassen, spielen die Abweichungen eine Rolle, durch die die für Realkristalle charakteristischen Baufehler bedingt sind. Ebenso müssen sich Verletzungen der Oberfläche bemerkbar machen. An der Kristalloberfläche werden sich bei Wachstum und Auflösung auch Adsorptionsvorgänge abspielen.

Ein Interpretationsversuch der Wachstumsvorgänge nimmt die Bildung von zweidimensionalen Keimen an, die sich in einer Adsorptionsschicht, zwischen der kristallinen und der isotropen Phase, entwickeln. An diese Keime würden sich dann seitlich weitere Moleküle anlagern, so daß sich rasch vollständig neue Netzebenen bilden.

Es stehen sich also verschiedene Anschauungen gegenüber und keiner der Deutungsversuche erscheint voll befriedigend.

Eine Reihe von Erscheinungen machen Schwierigkeiten bei der Interpretation des Ätzverhaltens. Zunächst einmal der Umstand, daß auf einer gegebenen Fläche Lösung nicht durch gleichmäßigen Abtrag erfolgt, sondern unter Bildung von distinkten Ätzgrübchen. Dieses Verhalten ist überraschend und widerspricht der Voraussetzung, daß die scheinbar homogenen Kristallflächen wirklich homogen sind. Daß natürliche Kristallflächen und Spaltflächen sich anders verhalten als künstlich angeschnittene, geschliffene oder polierte Flächen derselben Orientierung, ist davon unabhängig und bedeutet offenbar, daß auf der gewachsenen Kristallfläche andere Verhältnisse herrschen als auf einer in gleicher Orientierung angeschnittenen Fläche. Strukturtheoretisch ist das abweichende Verhalten der Grenzfläche von Interesse. Vom praktischen Gesichtspunkt aus hat die Frage jedoch keine allzu große Bedeutung. Wir haben es ja in der Hand, die gewachsene, natürliche Kristallfläche durch Abschleifen zu verändern und so mit der angeschnittenen, künstlichen Fläche vergleichbar zu machen.

Vielfach werden diese zwei verschiedenen Fragen verquickt: man begegnet Interpretationsversuchen, die sich einmal auf den ungleichmäßig stattfindenden Abtrag und prinzipiell auf die Bildung von Ätzfiguren beziehen, die sich zudem aber auch mit der oftmals ungleichmäßigen, fleckigen Verteilung der Ätzfiguren auf natürlichen Kristallflächen befassen. Nur die erste Fragestellung ist hier von Belang.



Die Erklärungsversuche operieren mit folgenden Annahmen:

- I. Ungleichmäßigkeiten auf der Ätzfläche — zB. kleine Einschlüsse, Risse, sowie bei künstlich angeschnittenen Flächen Kratzer und Politurfehler;
- II. Ungleichmäßigkeiten in der Konzentration des einwirkenden Lösungsmittels.

Besonders die Annahme von „Inhomogenitätsstellen“ wird häufig zur Erklärung von Ätzerscheinungen herangezogen. Dabei wird meistens die Frage der Bildung der Ätzgrübchen an sich mit der davon unabhängigen Frage der Verteilung der Ätzgebilde auf einer gegebenen Kristallfläche verknüpft. So wurde auch etwa aus der Beobachtung, daß auf Spaltflächen die Ätzfiguren oft gleichmäßiger erscheinen als auf natürlichen Kristallflächen der selben Orientierung, gefolgert, daß die Spaltflächen für Ätzversuche geeigneter seien als natürliche Kristallflächen. Richtig ist dabei lediglich, daß die Oberflächenbeschaffenheit für die Ätzeinwirkung von Bedeutung ist; die natürliche Kristallfläche verhält sich anders als eine Spaltfläche oder als eine künstlich angeschnittene Fläche gleicher Orientierung, und bei der angeschnittenen Fläche spielt wiederum die Oberflächenbeschaffenheit — Kratzer, Feinschliff, Politur — eine Rolle. Die Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst wohl die Ätzung, doch kann sie nicht als Erklärung der Ätzung gelten. Auch völlig ungebrochene und ungekratze Kristalle werden unter Bildung von Ätzgrübchen geätzt.

Auch die Annahme, daß Ungleichmäßigkeiten in der Konzentration des Lösungsmittels für die Ätzung maßgeblich seien, ist in dieser Form offenbar keine ausreichende Erklärung. In siedender Lösung oder unter einem bewegten Strahl des Ätzmittels liegen keine ins Gewicht fallenden Verschiedenheiten der Konzentration des Ätzmittels vor und doch werden auch auf diese Weise Ätzungen mit Ätzgrübchen erhalten. Man kann daher die ungleichmäßige Verteilung der Ätzerscheinungen nicht mit Konzentrationsunterschieden des Lösungsmittels erklären. Andererseits ist die Konzentration des Lösungsmittels für den Verlauf der Ätzung sicher von Bedeutung. Für qualitative Untersuchungen sind Ätzungen mit verschiedenen Konzentrationen innerhalb eines weiten Bereiches vergleichbar. Bei sehr geringer wie auch bei sehr hoher Konzentration ist jedoch das Ätzverhalten ein verschiedenes. Bei sehr geringer Konzentration erfolgt die Lösung so langsam, daß die Ätzwirkung sich erst nach sehr langen Einwirkungszeiten bemerkbar machen wird. In dieser Weise sind jedenfalls die Mehrzahl der Ätzerscheinungen an Kristallen zu deuten, die keiner künstlichen Ätzung ausgesetzt wurden. Im Gegensatz zur künstlichen Ätzung kann man dabei von natürlicher Ätzung sprechen. Abgesehen davon, daß für den Laboratoriums-Ätzversuch nicht beliebig lange Zeiträume zur Verfügung stehen, weicht bei sehr geringer Konzentration des Lösungsmittels der natürliche Lösungsvorgang offenbar prinzipiell vom künstlich forcierten ab. Es sei an die 1890 von HAMBERG an Calcit ausgeführten Ätzversuche erinnert: bei Verwendung von verdünnter HCl, von 0.25 %, hatte ein Zylinder nach 23 Stunden Ätzung immer noch zylindrische Form, während nach 3 Minuten Ätzung mit HCl von 8 % ein Prisma mit ebenen Prismenflächen entstanden war. Bei sehr hoher Konzentration des Ätzmittels wird andererseits zu rasche Lösung eine Zerstörung der Kristalloberfläche bewirken, die über diagnostisch verwertbare Ätzung hinausgeht.

Für Quarz liegen die Grenzen der für Ätzung günstigen Konzentration von HF als Ätzmittel, für Ätzung bei Zimmertemperatur und Ätzdauer von höchstens 24 Stunden, etwa zwischen 20 und 50 %.

In diesem Zusammenhang muß auch das unterschiedliche Verhalten von kristallographisch verschiedenen Ebenen berücksichtigt werden: die Verschiebungsgeschwindigkeiten verschiedener Kristallebenen sind bei verschiedenen Konzentrationen des Ätzmittels verschieden. TAMMANN (1925) formuliert das so, daß beim Auflösungsvorgang die Änderung der Konzentration  $c$  des Lösungsmittels in der Zeit  $t$  proportional der Konzentration  $C$  zur Zeit  $t$  und proportional der Oberfläche  $O$  der Kristallfläche ist:  $\frac{dc}{dt} = K \cdot O \cdot C$ . Aus der verschiedenen Auflösungsgeschwindigkeit auf verschiedenen

Kristallebenen folgert er, daß die Konzentration des Lösungsmittels sich von Ebene zu Ebene diskontinuierlich ändere. Die Konzentration des bewegten Lösungsmittels ist nach dieser Betrachtungsweise an verschiedenen Kristallebenen  $c_1, c_2, c_3 \dots c_n$ ; bei geringer Konzentration kann  $c_1, c_2, c_3$  usf. gleich Null gesetzt werden, bei wachsender Konzentration kann  $c_1, c_2, c_3$  usf. nacheinander endliche Werte, dh. für jede Kristallebene gibt es eine Konzentration des Lösungsmittels, von der



an die Lösungsgeschwindigkeit zu wachsen beginnt. Dabei bleibt allerdings die Frage offen, weshalb sich die Konzentration des Lösungsmittels von Ebene zu Ebene diskontinuierlich ändern muß. Die erfahrungsgemäß bekannte Erscheinung, daß Wachstum und Auflösung in verschiedenen Richtungen mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgen, wird damit nicht erklärt. Dasselbe gilt auch für alle übrigen bisher formulierten Deutungsversuche.

Empirisch festgestellt ist, um das nochmals festzuhalten, daß das Ätzergebnis bei einer gegebenen Kristallart bedingt ist durch Konzentration und Zusammensetzung des Lösungsmittels und daß es beeinflusst wird durch Lösungsgenossen, ferner durch Temperatur und Ätzdauer. Diese Aufzählung ist unvollständig. Auf der Seite des Lösungsmittels, wird nicht nur die Temperatur, sondern das Temperaturgefälle und die dadurch bedingten Konvektions- und Diffusionsströmungen, ferner auch der Druck eine Rolle spielen; bei der kristallinen Substanz anderseits machen sich Abweichungen von der theoretisch geforderten idealen Netzebenenordnung bemerkbar, ferner Einschlüsse und Risse sowie mechanische Verletzungen der Ätzoberfläche.

Empirisch festgestellt ist, daß die Ätzfiguren in ihren Abmessungen und auch in ihrer Ausbildung und Anordnung abhängig sind von Art und Konzentration des Lösungsmittels, Lösungsgenossen, Temperatur und Ätzdauer. Die einzelnen Ätzfiguren sind dabei kennzeichnend für die Symmetrie der geätzten Kristallebene; die Begrenzung der Ätzfiguren in bezug auf die kristallographische Umgrenzung ist jedoch nicht fest und konstant. Auf Basisplatten von Quarz läßt sich bei fortschreitender Ätzung eine Drehung der dreieckigen Grundrißform der Ätzfiguren und eine Veränderung der Neigung der Begrenzungsflächen der Ätzfiguren beobachten.

Festgestellt ist ferner, daß außer den regelmäßigen, der Flächensymmetrie entsprechenden Ätzfiguren noch Ätzwirkungen auftreten können, die vollständig regellos und unsymmetrisch erscheinen. Bei längerer Einwirkung von verdünnten Lösungsmitteln sind diese unregelmäßigen Fortsätze verbreiteter als bei Ätzung mit konzentrierterem Lösungsmittel. Diese schnabelförmigen oder röhrenförmigen Fortsätze haben zu mannigfaltigen Diskussionen Anlaß gegeben (zusammenfassende Darstellungen darüber bei W. H. McNAIRN, 1916, und A. P. HONESS, 1927). Ohne Frage haben bei der Bildung der röhrenförmigen Fortsätze kapillare Vorgänge entscheidend mitgewirkt. Darauf scheint jedenfalls der Umstand zu weisen, daß die röhrenförmigen Fortsätze immer am tiefsten Teil eines Ätzgrübchens anfangen: in einer solchen engen Ecke müssen sich kapillare Bewegungen im Vergleich zu Konvektions- und Diffusionsströmung des Lösungsmittels relativ am stärksten bemerkbar machen. Dazu kommt, daß diese scheinbar ganz unregelmäßig verlaufenden Fortsätze offenbar doch eine gewisse Regelung aufweisen; es ist naheliegend anzunehmen, daß bei ihrer Anlage submikroskopische Spaltrisse mitgewirkt haben.

Bei den regelmäßigen, der Flächensymmetrie entsprechenden Ätzfiguren muß besonders zweierlei festgehalten werden. Erstens, daß die Begrenzungsflächen der Ätzfiguren vorwiegend nicht ebene, sondern gekrümmte Flächen sind. Die goniometrische Einmessung der Lichtreflexe, die durch die unter sich parallelen Flächen gleicher Lage von einer größeren Anzahl benachbarter Ätzfiguren bei geeignet gerichteter Beleuchtung hervorgerufen werden, ergibt deshalb nicht scharfe, punktförmige Reflexe bzw. scharfe Abbildungen des Signals, sondern Lichtzüge mit mehr oder weniger ausgesprochenen Reflexmaxima. Daraus geht hervor, daß — zweitens — die Begrenzungsflächen der Ätzfiguren im allgemeinen nicht einfache Indizes haben können, wenn auch eine Tendenz zu einfachen rationalen Indizes vorliegen mag. Es ist eine analoge Erscheinung wie bei den Wachstumsvizinalen: wie bei diesen sind die Indizes der Begrenzungsflächen der Ätzfiguren im allgemeinen sehr kompliziert. Nach genügend langer Ätzung ließ sich jedoch an Basisplatten von alpinen Quarzkristallen eine Häufung der Reflexmaxima feststellen. Bei den goniometrischen Messungen wurden jeweils natürliche Flächen, Rhomboeder und Prismenflächen, als Bezugselemente verwendet. Die Meßergebnisse lassen sich so interpretieren, daß offenbar bei den Begrenzungsflächen der Ätzfiguren die Tendenz zu einer Häufung in Ätzzonen besteht.

Ohne Zweifel stellt die Ätzung eine strukturell bedingte Erscheinung dar. Die Anschauung von LEYDOLT, 1855, nach der die Ätzgebilde den kleinsten regelmäßigen Bausteinen entsprechen, aus denen man sich den Kristall zusammengesetzt denken kann, ist freilich unhaltbar. Diese LEYDOLTsche Anschauung wirkt aber in unklarer Weise immer noch nach. Obgleich längst bekannt ist, daß die Ätz-

gebilde je nach Art des Lösungsmittels und den Ätzbedingungen von verschiedener Form und Größe sein können und daß ihre Orientierung in Abhängigkeit von der Ätzdauer wechselnd ist, findet man noch in neueren Veröffentlichungen Anschauungen vertreten, die sich an die von LEYDOLT anlehnen.

A. DE GRAMONT (1931) hatte festgestellt, daß die Ätzpyramiden auf Basisplatten von Quarz mit einer Ebene senkrecht zur optischen Achse einen Winkel von etwa  $29^\circ$  bilden. Diese Beobachtung an sich darf nicht verallgemeinert werden. Der Neigungswinkel der Ätzpyramidenflächen ist durchaus nicht konstant oder auch nur annähernd vorherrschend um  $29^\circ$ . Dennoch haben ECK und MENABREA (1935) auf der Beobachtung von DE GRAMONT fußend, darauf hingewiesen, daß der tg-Wert von diesem Winkel nahezu gleich dem Verhältnis  $c/2a$  ist, wenn  $c = 5.38 \times 10^{-8}$  cm, was dem Abstand im hexagonalen Raumgitter entspricht, und  $a = 4.89 \cdot 10^{-8}$  cm, was dem Abstand benachbarter Schraubenachsen entspricht.

Bei Ätzung von Basisplatten von Quarz erfolgt unter Einwirkung von UV-Strahlung eine Drehung und ein Flacherwerden der Ätzpyramiden. CHONG SHIN-PIAW (1944) schließt daraus, daß, sofern es sich bei dieser Erscheinung nicht um ein zufälliges Zusammentreffen handle, offenbar eine Veränderung der kristallinen Struktur von Quarz durch Ultraviolett-Strahlung hervorgerufen werde.

Zwischen dem Lösungsvorgang im großen und dem Ätzvorgang, der als Teilerscheinung des Lösungsvorganges aufgefaßt werden muß, besteht eine Analogie.

Durch Art und Konzentration des Lösungsmittels wird der Lösungsvorgang im großen stark beeinflusst: bei sonst gleichen Bedingungen entstehen je nach dem Lösungsmittel, am selben Kristall bzw. an derselben Kristallart nach einer bestimmten Einwirkungszeit verschiedene Lösungskörper. Analog entstehen auf gleich orientierten Kristallflächen derselben Kristallart je nach Art und Konzentration des Lösungsmittels und bei sonst gleichen Bedingungen unterschiedliche Ätzgebilde.

Es läßt sich auch hier keine generelle Ableitung über die Ausbildung der Ätzfiguren geben; aus den Beobachtungen kann man lediglich folgern, daß dabei sowohl die strukturellen Eigenschaften der kristallinen Substanz wie auch der molekulare Bau des Lösungsmittels maßgeblich sind. Spuren von Verunreinigungen im Lösungsmittel können sich stark bemerkbar machen, analog wie kleine Mengen von Lösungsgeossen bei der Kristallisation den Habitus beeinflussen können.

Bei den Abweichungen der Symmetrie der Ätzfiguren von der Symmetrie der angeätzten Kristallfläche sind zwei Erscheinungen auseinanderzuhalten. Die anscheinend regellos verlaufenden, gewundenen röhrenförmigen Fortsätze sind jedenfalls auf kapillare Kräfte zurückzuführen. Fehlorientierungen von an sich regelmäßig ausgebildeten Ätzfiguren, wie man sie bei alpinem Quarz sehr häufig antrifft, wobei mehr oder weniger scharf abgrenzend die Ätzfiguren partienweise geringfügig in ihrer gegenseitigen Orientierung abweichen, geben einen Hinweis auf Baufehler im untersuchten Kristall.

Mit diesen Darlegungen ist das Zustandekommen der Ätzfiguren einigermaßen umschrieben. Es bleibt jedoch ungeklärt, warum bei der Einwirkung des Lösungsmittels nicht in allen Fällen ein statistisch gleichförmiger Abtrag erfolgt, sondern diskontinuierlich gesonderte Vertiefungen entstehen. Man kann hier offenbar nicht ohne weiteres der üblichen Betrachtungsweise folgen. Danach haben sich zwei Tendenzen überlagert: die Tendenz des Lösungsmittels, regelmäßige, halbkreisförmige Vertiefungen zu bilden und die Kristallisationskraft, die auf die Bildung von Begrenzung der Ätzgebilde durch kristallographische Flächen hinwirkt.

Für die Entstehung von gesonderten Ätzfiguren — im Gegensatz zu statistisch homogenem Lösungsabtrag — werden vor allem Ungleichmäßigkeiten in der Kristallfläche verantwortlich gemacht. Zweifellos beeinflussen Ungleichmäßigkeiten in der angeätzten Kristallfläche, wie Risse, Einschlüsse usw. den Lösungsvorgang, aber man kann damit nicht ohne weiteres die sich wiederholenden Ätzvertiefungen erklären, die mit einer gewissen Regelmäßigkeit auf der geätzten Kristallfläche auftreten. Die Annahme lag nahe, daß Strömungsbewegungen im Lösungsmittel dabei von Bedeutung sind, die durch die chemischen Reaktionen beim Lösungsvorgang ausgelöst werden.

Nicht nur die Temperatur der Kristallfläche bzw. die des Lösungsmittels, sondern besonders auch das Temperaturgefälle müssen sich dabei geltend machen, da dadurch Konvektionsströmungen hervorgerufen werden. Es sei hier an Untersuchungen von BENARD (1901) erinnert. BENARD beobachtete mit der Interferenzmethode von FOUCAULT das Verhalten von dünnen Flüssigkeitsschichten, die durch Konvektionsströmung Wärme leiteten. Es zeigte sich eine periodische Verteilung, die an Gitterstruktur



erinnert (identique à celle d'un milieu cristallisé), bei der jedoch die Größenordnung  $10^6$ mal größer ist. Diese Mascheneinteilung (division cellulaire) ist nach den von BENARD gegebenen Abbildungen sehr regelmäßig. Sie entsteht, nach seinen Ausführungen, in einer dünnen Schicht einer homogenen Flüssigkeit, in der lediglich Temperaturdifferenzen als Heterogenität wirksam sind.

Bei der Ätzung sind die Verhältnisse komplizierter, aber bis zu einem gewissen Grad analog. Bei der durch die Ätzung bedingten chemischen Umsetzung muß im allgemeinen eine Temperaturveränderung eintreten. In einer dünnen, der Kristallfläche anliegenden Schicht werden dadurch Konvektionsströmungen ausgelöst. Die Untersuchung von BENARD befaßt sich an sich nicht mit Ätzungserscheinungen, sondern lediglich mit dem Verhalten von dünnen Flüssigkeitsschichten, die durch Konvektionsströmung Wärme leiten. Es ist dies aber offenbar eine der Erscheinungen, die bei der Ätzung eine Rolle spielen. Man darf jedenfalls diesen Konvektionsströmungen eine gewisse — vielleicht ausschlaggebende — Bedeutung für die mehr oder weniger regelmäßige, rhythmische Anordnung der Ätzfiguren zuschreiben.

Wie wir gesehen haben, beeinflussen zahlreiche Faktoren die Ätzung. In erster Linie die chemische Zusammensetzung von kristalliner Substanz und Lösungsmittel, ferner Konzentration des Lösungsmittels, Temperatur der kristallinen Substanz und des Lösungsmittels, Druck, Einwirkungsdauer, Beimengungen im Lösungsmittel, Einschlüsse sowie Oberflächeneigenschaften und Abweichungen der Orientierung der kristallinen Substanz und, im Zusammenhang damit, Konvektions- und Diffusionsströmungen und kapillare Bewegungen des Lösungsmittels. Dementsprechend wird es nicht möglich sein, diesen Erscheinungskomplex experimentell durch nur eine Versuchsreihe zu überblicken.

Die Abweichungen in der Anordnung der Ätzfiguren kann man generell auf die Vielheit der die Ätzung beeinflussenden Faktoren zurückführen. Eine Erklärung dieser Abweichungen ist damit im einzelnen nicht gegeben. Es schien mir jedoch wichtig, eine kurze Darstellung von Beobachtungen und Deutungen von Ätzerscheinungen zu geben, damit die Ätzung als Untersuchungsmethode kritisch gewertet werden kann.

**C. Untersuchungsgang.** Im Hinblick auf die piezoelektrische Verwendbarkeit stellen sich folgende Fragen: 1. ist der Kristall brauchbar — 2. wie groß ist der verwendbare Anteil — 3. wie lassen sich die verwendbaren Bereiche des Kristalls möglichst zweckmäßig festlegen.

Eine eindeutige Beantwortung dieser Fragen ist schon deshalb nicht zu erwarten, weil die Fragestellung unterbestimmt ist. Eine Ausnahme bildet lediglich der Fall, daß der Kristall so intensiv verzwillingt ist, daß eine Abgrenzung von einheitlichen Bereichen von brauchbaren Dimensionen ausgeschlossen erscheint. Im übrigen hängt die Beurteilung des Volumens des verwendbaren Anteils eines Quarzkristalls sowie die Abgrenzung der verwendbaren Bereiche von zweierlei ab: von den Gegebenheiten des Kristalls und von der Art und Größe der verlangten Präparate.

a) **Natürliche Ätzung.** Für die Beurteilung der Verwendbarkeit von Quarzkristallen kann natürliche Ätzung von Nutzen sein. Natürliche Ätzfiguren erreichen häufig eine Größe von einigen Millimetern. Aus der durch die Ätzung hervorgerufenen Felderteilung auf Prisma- und Rhomboederflächen kann Verzwillingung des betrachteten Kristalls erkannt werden. Über das Ausmaß der Verzwillingung hat man damit jedoch kein richtiges Bild. Das Auftreten von vielen seltenen Flächen ist auf Ätzung zurückgeführt worden: MOLENGRAAFF (1888) betrachtet beim Quarz alle Formen mit komplizierten Indizes nicht als Wachstumsflächen, sondern durchweg als Ätzflächen. Man kann diese Anschauung gelten lassen, wenn man die Auflösung bei Unterschreitung der Sättigungskonzentration der Lösung, aus der der Kristall wächst, mit Ätzung gleichsetzt. Zwischen der Auflösung von Kristallen während des Wachstums und der Ätzung besteht eine Analogie — in beiden Fällen handelt es sich um einen Lösungsvorgang. Es ist jedoch wohl zweckmäßig, diese zwei Erscheinungen auseinanderzuhalten. Entsprechend werden auch Vizinalflächen und andere akzessorische Formen mit komplizierten Indizes hier nicht mit Ätzformen gleichgesetzt.

b) **Ätzmittel.** Als Ätzmittel werden einerseits alkalische Lösungen und Schmelzen verwendet, andererseits Flußsäure und Fluoride. Die natürlichen Ätzerscheinungen an Quarz kann man auf die Einwirkung von Lösungen zurückführen, die in ihrer Wirkungsweise Alkalikarbonatlösungen ent-



sprechen. Als geeignetes Lösungsmittel zur Erzeugung von künstlichen Ätzfiguren kommen beim Quarz in erster Linie Flußsäure und Fluoride in Betracht. Die Angaben über Konzentration des Ätzmittels und Dauer der Ätzung gehen ziemlich stark auseinander.

MEYER und PENFIELD (1889)	starke techn. HF	wenige Stunden bis mehrere Wochen.
A. BÖMER (1891)	Basisfläche 20 % HF	1–2 Tage.
	Prismenfläche 30 % HF	mehrere Tage.
H. SCHNEIDERHÖHN (1912)	20 % HF	1 Stunde.
S. ICHIKAWA (1915)	55 %	
PAN TCHENG KAO (1931)	1 Teil handelsübl. HF + 3 Teile gebrauchte HF	12–24 Stunden.
E. E. FLINT (1933)	12 % HF	
W. PARRISH und S. G. GORDON (1945)	konz. Lösg. $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$	10–20 Stunden.

Wo nichts anderes bemerkt ist, wurden die Ätzversuche jeweils auf der Basisfläche vorgenommen. Das Auseinandergehen der Angaben über Konzentration des Ätzmittels und der Ätzdauer kann nur zum Teil mit der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit der Ätzfläche in Zusammenhang gebracht werden. So gibt SCHNEIDERHÖHN die kurze Ätzdauer von nur 1 Stunde für Platten mit „guter Politur“ an, während die allgemeine Erfahrung dahingeht, daß gut polierte Flächen nur langsam angeätzt werden. Es scheint, daß der wesentliche Grund für die nicht übereinstimmenden Angaben über Ätzmittel und Ätzdauer vorwiegend subjektiver Art sein muß: Was als ausreichende oder gute Ätzung zu betrachten ist, ist weitgehend davon abhängig, was mit der Ätzung bezweckt wird.

Bei der Ätzung von feingeschliffenen Basisplatten von alpinen Quarzkristallen hat sich, bei Verwendung von etwa 30 % HF, eine Ätzdauer von einer halben Stunde als ausreichend erwiesen, wenn lediglich auf Verzwillingung zu prüfen war. Soll die Ätzung jedoch für eine annähernde Orientierung verwendet werden, so ist, ebenfalls bei Ätzung mit etwa 30 %iger Flußsäure, eine Ätzzeit von 4 Stunden erforderlich. Auf Basisplatten gestatten die Ätzfiguren dann auch meistens festzustellen, ob R- oder L-Quarz vorliegt bzw. vorwiegend ist.

Zwei Gründe sind dafür maßgeblich, daß erst eine längere Ätzung gestattet, eine annähernde Orientierung in der Z-Platte festzulegen und Drehungssinn sowie Brasilianer- bzw. Komplex-Verzwillingung nachzuweisen. Erstens ist die Orientierung der dreieckigen Ätzgebilde nicht konstant, und zwar ist sie u. a. auch von der Ätzdauer abhängig. Bei genügend langer Ätzdauer sind Formen, die der Stellung nach hexagonalen Bipyramiden II. Stellung entsprechen, vorherrschend. Die drei Seiten der dreieckigen Grundfläche derartiger Ätzgebilde laufen dann parallel den Y-Richtungen. Die X-Richtung ist damit festgelegt: sie verläuft parallel den Winkelhalbierenden der gleichseitigen Ätzdreiecke. Zweitens treten die zusätzlichen Ätzformen erst nach längerer Ätzung in Erscheinung. Die Beobachtung dieser zusätzlichen Ätzformen ermöglicht es, den Drehungssinn festzustellen: bei R-Quarz laufen die Fortsätze nach links, entgegen dem Uhrzeigersinn, bei L-Quarz nach rechts. Damit ist auch die Möglichkeit gegeben, Brasilianer- bzw. Komplex-Dauphiné-Brasilianer-Verzwillingung zu erkennen. Der „vierfache Schimmer“ ist ebenfalls vom Auftreten dieser zusätzlichen Ätzformen bedingt.

Die Untersuchung der geätzten Flächen kann durch folgende Beobachtungen vorgenommen werden:

- Beobachtung in gerichtet auffallendem Licht ohne Vergrößerung oder mit nur schwacher Vergrößerung;
- mikroskopische Beobachtung im durchfallenden Licht (Vergrößerung 30mal und stärker);
- Beobachtung der Lichtzüge bei Durchleuchtung mit einer punktförmigen Lichtquelle;
- goniometrische Untersuchung der Lage der Ätzflächen.

c) Beobachtung im gerichtet auffallenden Licht gibt Aufschluß über die Verzwillingung in der betrachteten Fläche. Bei geeigneter Einfallrichtung der Beleuchtung sind die verzwillingten Teile leicht zu erkennen. Bei Verzwillingung nach dem Dauphiné-Gesetz verläuft die Grenzlinie gebogen, unregelmäßig (Abb. 33). Im Gegensatz dazu sind die Zwillingsgrenzen von nach

dem Brasilianer-Gesetz verzwillingten Teilen geradlinig, auf der Basisfläche parallel der Umgrenzung (Abb. 34, 35).

Bei den alpinen Quarzkristallen sind meistens die in Brasilianer-Verzwillingung stehenden Teile im Verhältnis zum Gesamtvolumen des betrachteten Kristalls zurücktretend; es sind vielfach nur kleine,

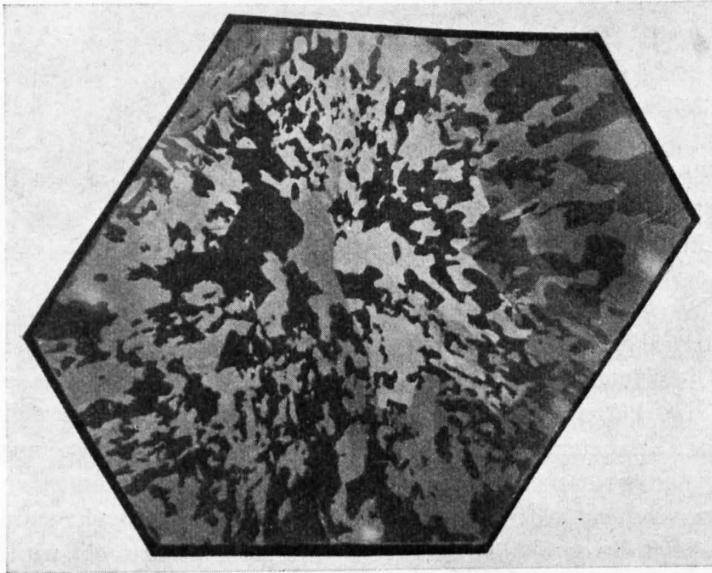


Abb. 33. Vorwiegend Dauphiné-Verzwillingung, untergeordnet auch Brasilianer-Verzwillingung. R-Quarz, Fellital.

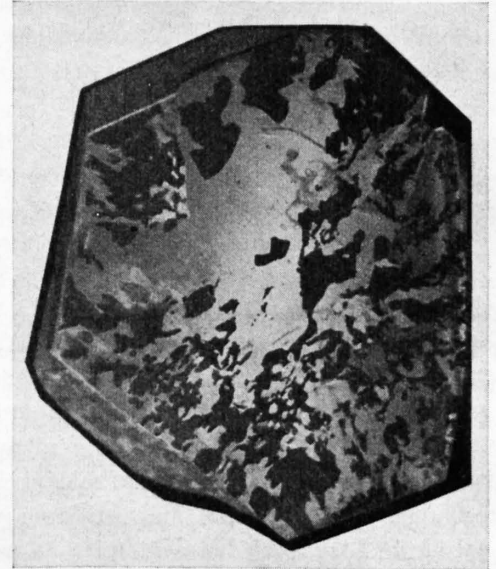


Abb. 34. Dauphiné- und Brasilianer-Verzwillingung. R-Quarz, Furka.

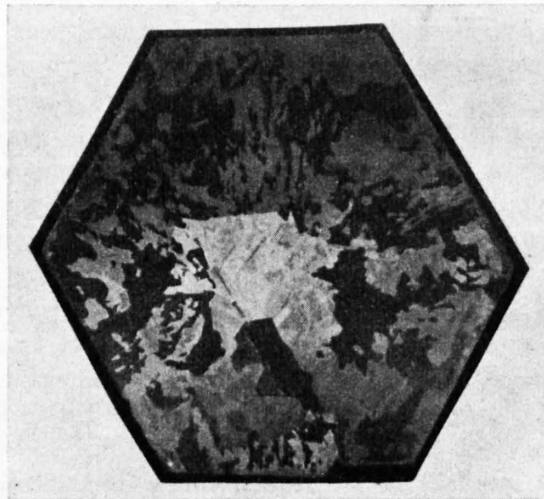


Abb. 35. Dauphiné- und Brasilianer-Verzwillingung.  
Vorwiegend R-Quarz, Furka.

Abb. 33 – 35. **Verlauf der Verzwillingungsgrenzen auf Z-Platten,**  
geätzt (HF ca. 40 %, 4 Std.), ca. 1 : 1.

scharf umgrenzte Bereiche, die vorzugsweise in den randlichen Partien der Kristalle auftreten (Abb. 36, 37).

Bei leichtem Bewegen weisen zuweilen im großen als einheitlich, unverzwillingt erscheinende Bereiche uneinheitlichen Schimmer auf. Es läßt sich dann häufig verfolgen, daß die streifig, radial angeordneten, deutlich ein wenig verschieden reflektierenden Teile in Zusammenhang stehen mit den Suturen auf den angrenzenden Prismenflächen. Durch den uneinheitlichen, seidig-welligen Schimmer wird eine Unterteilung in kleinere Teilfelder erkennbar.

Eine seltenere, aber wenn sie auftritt sehr auffallende Erscheinung besteht darin, daß sich nach der Ätzung auf Basisplatten zuweilen scharf abgrenzende, konzentrische Zonen parallel den Prismenflächen zeigen. Diese Zonen heben sich bei geeigneter Beleuchtung, besonders deutlich bei Durchsicht, als matte Streifen ab. Die Streifen verlaufen unabhängig von der Verzwillingung.

Wenn man Beobachtungen an verschiedenen Ätzflächen kombiniert, so kann man sich ein Bild vom räumlichen Verlauf der Verzwillingung machen. Zweckmäßig dafür sind parallele Z-Schnitte, eventuell kombiniert mit Beobachtungen an den Prismenflächen. Die Beobachtungen geben in den meisten Fällen nur eine erste grobe Deutung: in der Regel ist der Verlauf der Verzwillingung bei alpinen Quarzen sehr kompliziert.

Da die Zwillingsgrenzen von Dauphiné- und Brasilianer-Verzwillingung in charakteristischer Weise verschieden sind, wird es möglich sein, den Anteil der beiden Verzwillingungsarten abzuschätzen. Eine Untersuchung in diesem Sinn ist von HURLBUT (1946) an Quarzen von Brasilien, Guatemala und Kolumbien ausgeführt worden.

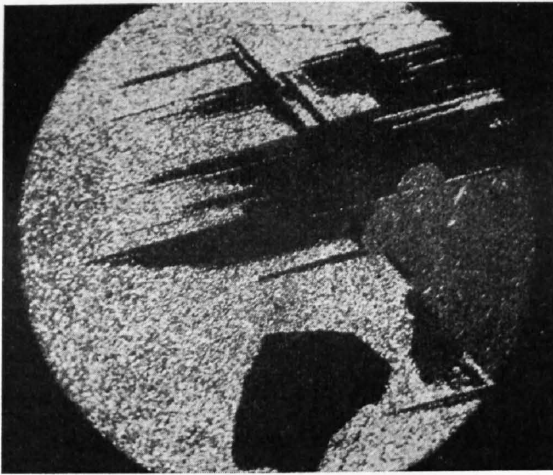


Abb. 36. Dauphiné- und Brasilianer-Verzwillingung auf Z-Platte, geätzt (HF ca. 40 %, 4 Std.). Vergrößerung 12:1, vorwiegend R-Quarz, Furka.

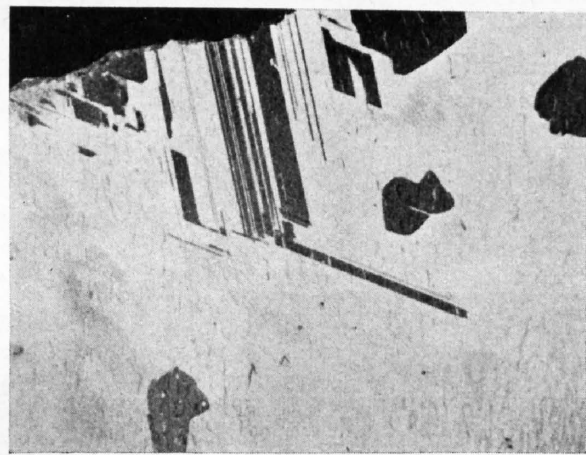


Abb. 37. Brasilianer-Verzwillingung, kleiner Bereich neben Prismenfläche (im Bild oben links angeschnitten). Vergrößerung 350:1, vorwiegend L-Quarz, St. Gotthard (vom „runden Firn“).

Räumlicher Verlauf der Verzwillingung. Um über den Verlauf der Dauphiné-Verzwillingung ein Bild zu gewinnen, wurden bei einer größeren Anzahl von alpinen Quarzkristallen mehrere Basischnitte mittels Ätzung untersucht. Es zeigte sich, daß auch Kristalle von ähnlichem Habitus, dem gleichen Fundort und von ein und derselben Vergesellschaftung, im räumlichen Verlauf der Verzwillingung nicht übereinstimmen. Keine zwei Kristalle sind gleich; in der großen Mannigfaltigkeit lassen sich immerhin Typen auseinanderhalten.

Nach Verbreitung und Verlauf der Dauphiné-Verzwillingung unterscheide ich fünf Typen. Es soll damit nicht eine systematische Einteilung versucht werden, sondern lediglich eine zweckbedingte Einteilung, um einen Überblick der vorkommenden Mannigfaltigkeit zu erleichtern. Die Abgrenzung ist naturgemäß durch Übergänge unscharf; dazu kommt, daß sich der Verlauf der Verzwillingung bei den meisten Kristallen während des Wachstums änderte. Es gilt im allgemeinen, daß in der Anwachszone und im zentralen Teil des Kristalls die Verzwillingung zurücktritt oder einfacherer Art ist, in der Spitze des Kristalls und im äußeren Teil die Verzwillingung dagegen stärker hervortritt und komplizierter verläuft. In der Anlage einfache Kristalle werden beim Weiterwachsen zusehends komplizierter. Auch aus diesem Grund ist die Einteilung in Typen, die den Verzwillingungsverlauf während des ganzen Wachstums charakterisieren sollen, häufig eine Ermessensfrage.

Außer der Verzwillingung nach dem Dauphiné-Gesetz ist auch die Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz zu berücksichtigen. Man kann hier drei Gruppen auseinanderhalten: Brasilianer-Verzwillingung fehlend oder völlig zurücktretend; Brasilianer-Verzwillingung untergeordnet und Brasilianer-Verzwillingung vorherrschend, bzw. für den Bau des Kristalls kennzeichnend und bestimmend.



# Einteilung nach Ausmaß und Verlauf der Verzwillingung

Dauphiné-Verzwillingung	Brasilianer-Verzwillingung		
	fehlend oder völlig zurücktretend	untergeordnet	vorherrschend
	Typ	Typ	Typ
Nur randlich oder nur an der Spitze .	0	0 b	0 B
± regelmäßige Sektorenteilung . . .	1	1 b	1 B
Sektorenteilung nur in einer Hälfte vom Basisschnitt, die andere Hälfte unver- zwillingt . . . . .	2	2 b	2 B
Sektorenteilung fehlend oder nicht deut- lich; größere unverzwilligte Bereiche nur im zentralen und unteren Teil des Kristalls . . . . .	3	3 b	3 B
Intensiv, komplizierter Verlauf durch den ganzen Kristall . . . . .	4	4 b	4 B

Die Typen 0 bis 4, ohne Brasilianer-Verzwillingung, seien mit Photographien von geätzten Basisschnitten bzw. mit nach Photographien angefertigten Skizzen 1 : 1 durch einzelne charakteristische Beispiele belegt.

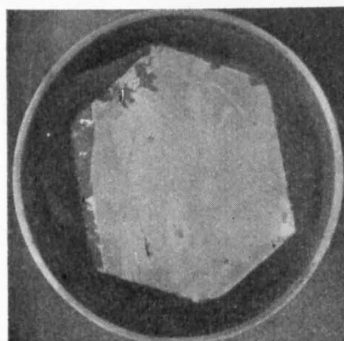


Abb. 38. **Verzwillingungstypus 0.**  
Dauphiné-Verzwillingung fast  
fehlend. Z-Platte, geätzt (HF  
20 %, 2 Std.). 1 : 1, L-Quarz,  
Länge 8,5 cm, Durchmesser  
3,5 cm, Gotthard.

Abb. 38 stellt ein Bei-  
spiel für Typ 0 dar. Auf dem  
Z-Schnitt sind nur randlich  
ganz untergeordnet kleine  
Bereiche in Dauphiné-Ver-  
zwilligung festzustellen. Der  
betrachtete Quarzkristall hat  
sehr verschieden große Rhom-  
boederflächen und dadurch trigonalen Habitus. Es ist ein L-Quarz, Fundort „Gotthard“, mit unge-  
fähren Dimensionen Länge 8.5 cm, Durchmesser 3.6 cm. Suturen und, bei Durchsicht in Z-Schnitten,  
Schlieren sind deutlich wahrzunehmen.

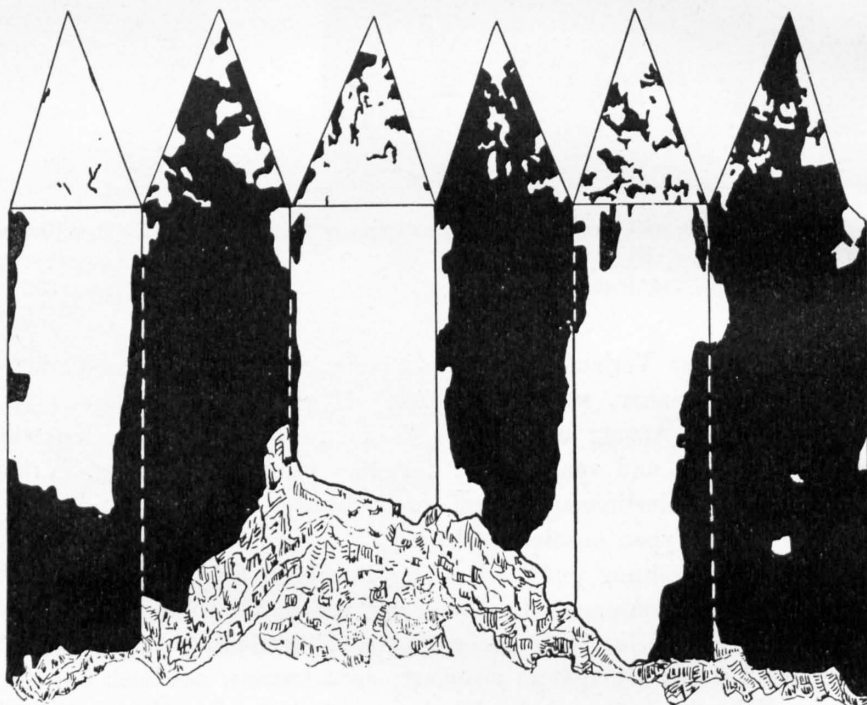


Abb. 39. **Verzwillingungstypus 1.** Abwicklungsskizze 1 : 1. Pseudohexagonaler  
Habitus, Rhomboederflächen annähernd gleich groß. L-Quarz, Länge 9,8 cm,  
Durchmesser 4 cm, Kleiner Mutsch.

Als einfachster Fall der Dauphiné-Verzwillingung bei pseudohexagonalem Habitus ist Typ 1  
sehr häufig vertreten. Man erkennt in der Abwicklung, Abb. 39 (vgl. auch Abb. 3, S. 16), daß die

Verzwilligung von der Anwachsstelle zur Spitze zu allmählich komplizierter und kleinräumiger wird. Die Zwillingsgrenzen verlaufen annähernd entlang den Kanten des Kristalls mit einer nahezu gleichmäßigen Drehung entgegen dem Uhrzeigersinn (L-Quarz). Abb. 40 zeigt eine Reihe Z-Schnitte vom selben Kristall, ebenfalls 1:1.

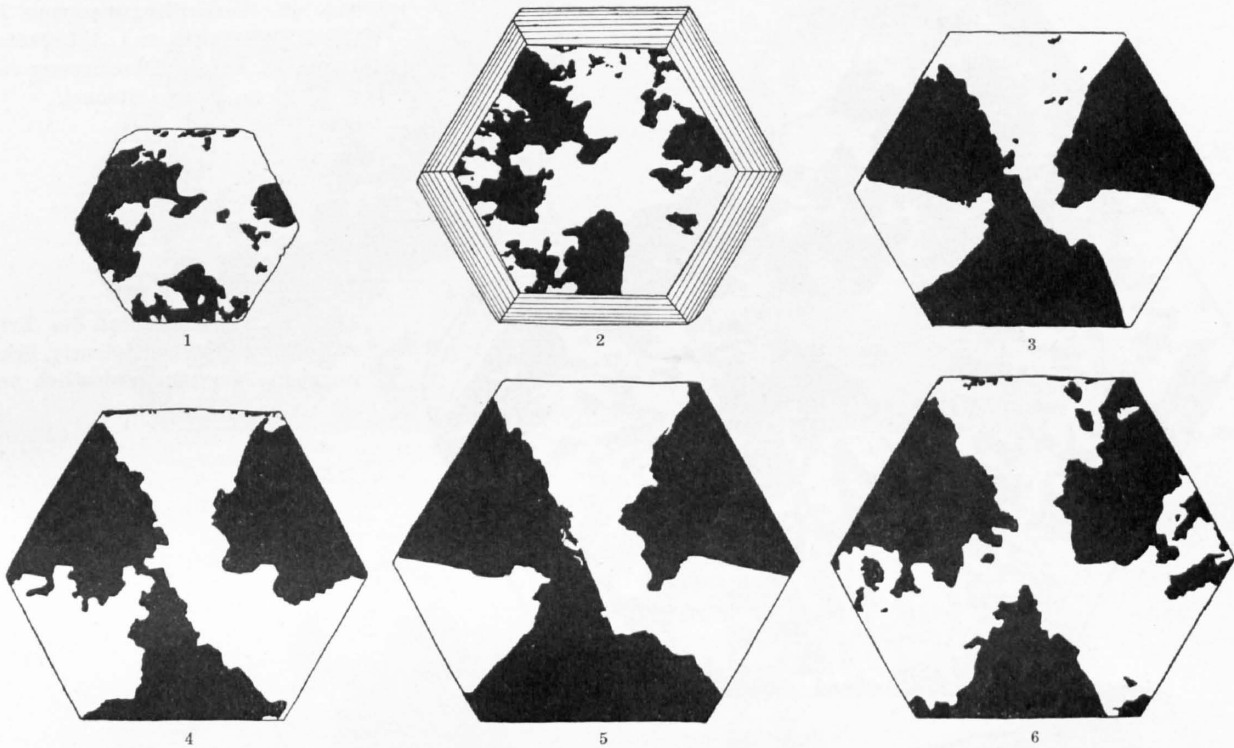


Abb. 40. **Verzwilligungstypus 1.** Geätzte Z-Schnitte, Skizze ca. 1:1 (vgl. Abb. 3, S. 16). Der gleiche Kristall wie in Abb. 39. Ätzung HF ca. 20 %, 4 Std.  $\pm$  regelmäßige Sektorenteilung.

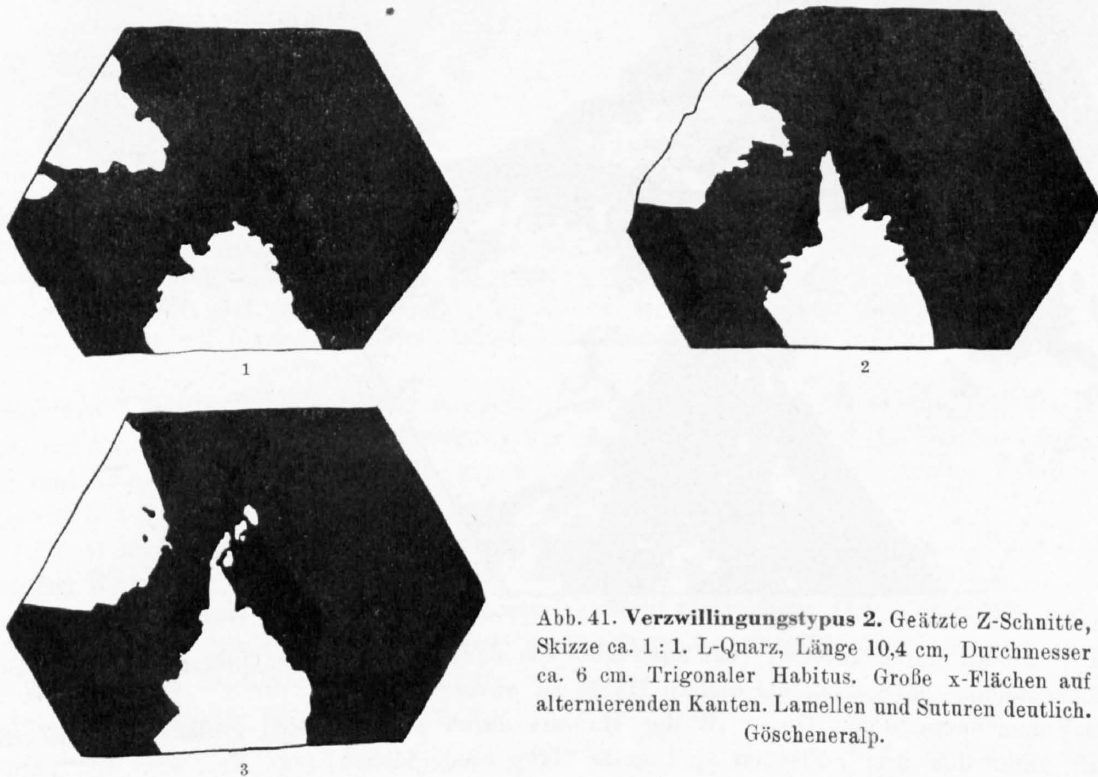


Abb. 41. **Verzwilligungstypus 2.** Geätzte Z-Schnitte, Skizze ca. 1:1. L-Quarz, Länge 10,4 cm, Durchmesser ca. 6 cm. Trigonaler Habitus. Große x-Flächen auf alternierenden Kanten. Lamellen und Suturen deutlich. Göscheneralp.

Mit Ausnahme der zwei obersten Z-Schnitte (Anordnung der Abb. v.l.n.r. entspricht Z-Schnitten von oben nach unten), bei denen eine  $\pm$  unregelmäßige Durchwachsung der zwei verzwilligten Individuen vorliegt, ist die Sektorenteilung deutlich.

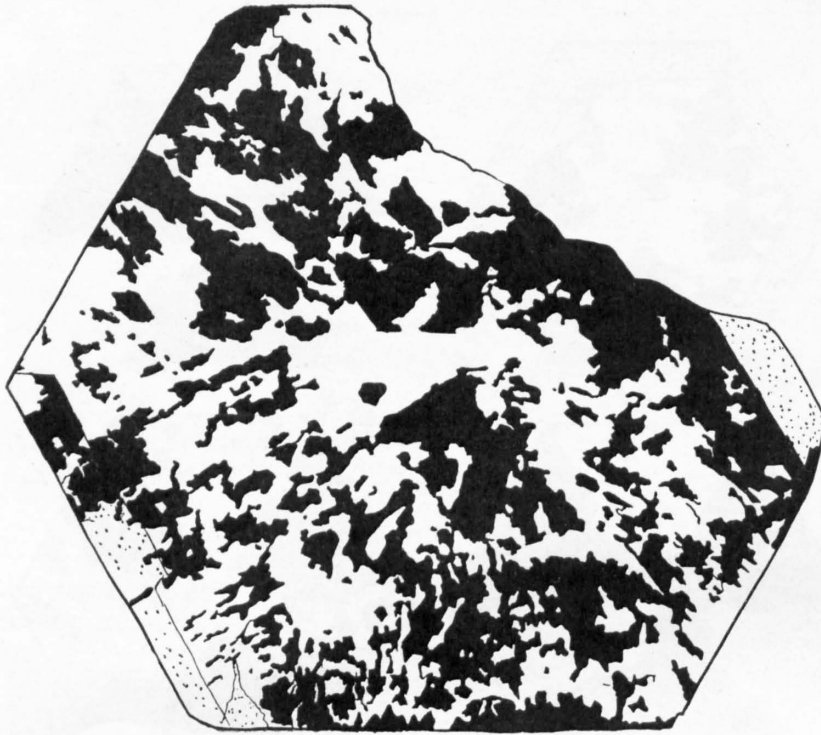


Abb. 42. **Verzwillingungstypus 1.**  
Geätzte Z-Schnitte, ca. 1 : 1, L-Quarz,  
Länge ca. 18 cm, Durchmesser ca.  
10 cm, Gotthardtunnel.

Abb. 42a. Im oberen Teil des Kristalls Verzwillingung intensiv, Sektorenteilung nur undeutlich erkennbar.



Abb. 42b. Im selben Quarzkristall  
wie Abb. 42a, ca. 2 cm näher gegen  
die Anwachszone. — Sektorenteilung  
deutlich.

Typ 2 wird durch Abb. 41 (vgl. auch Abb. 45) dargestellt: nur in einer Hälfte der Z-Schnitte ist Sektorenteilung entwickelt, die andere Hälfte ist unverzwilligt.

Bei dem betrachteten Quarz ist der Habitus durch sehr ungleich große Rhomboederflächen trigonal; unter den drei r-Flächen sind große Trapezoederflächen (vgl. Abb. 4, S. 16) entwickelt.



Auch bei dieser einfachen, trigonalen Ausbildung darf nicht ohne weiteres auf Verzwillingung vom Typus 0 geschlossen werden. Es läßt sich auch zuweilen bei extrem trigonalem Habitus Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz beobachten.

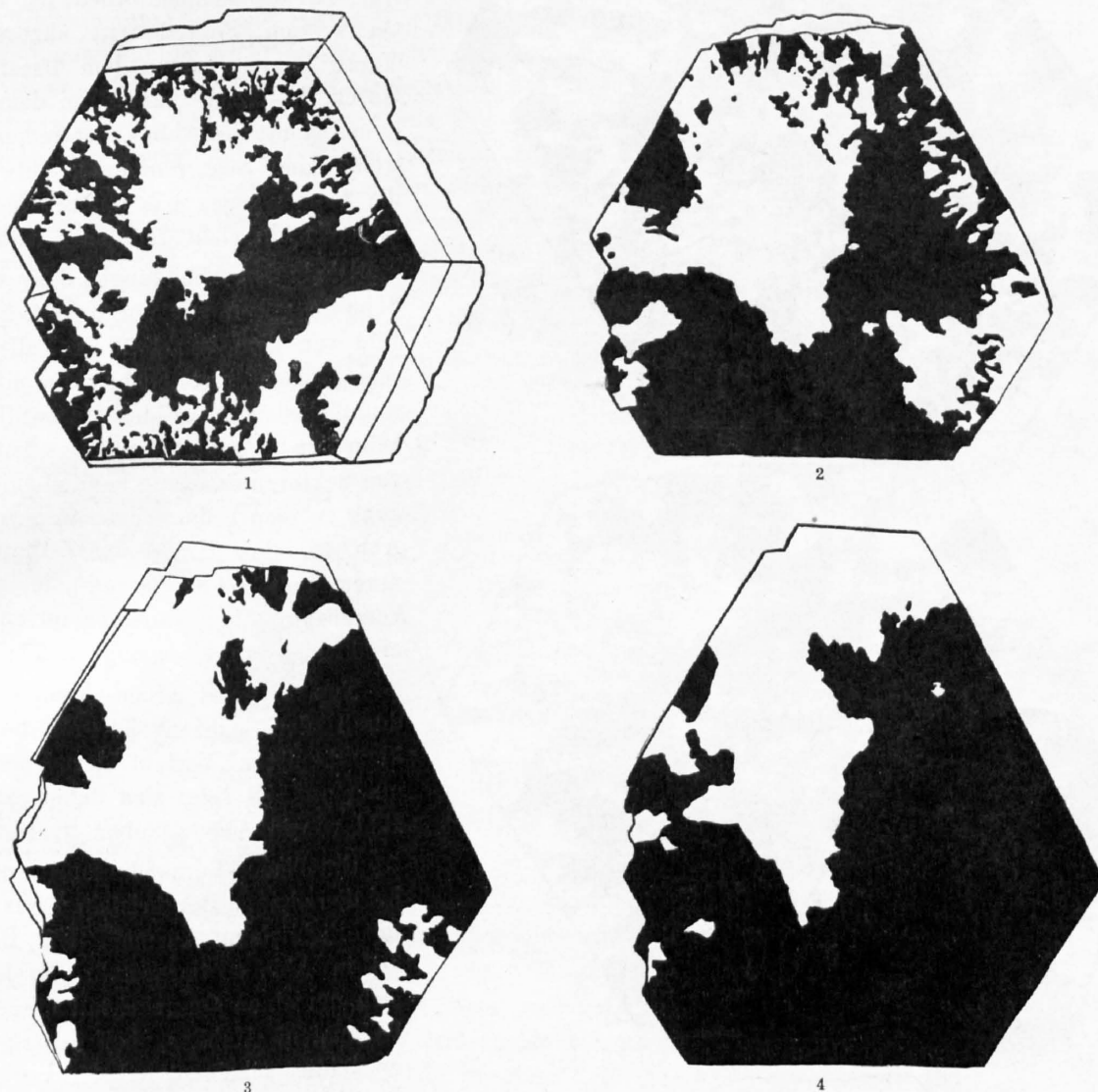
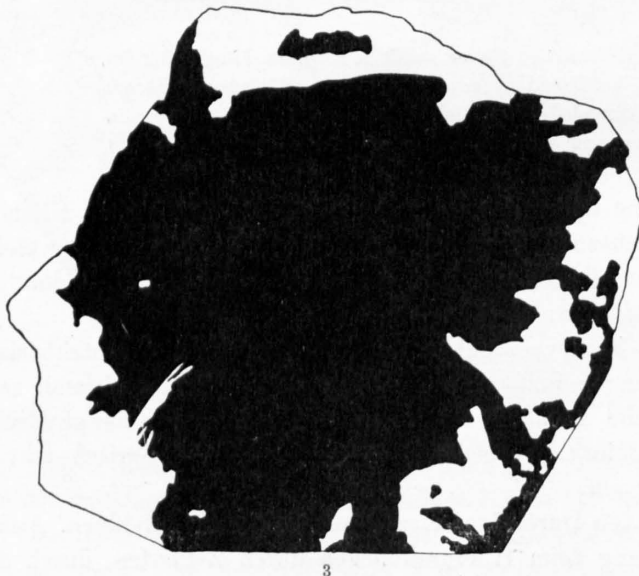
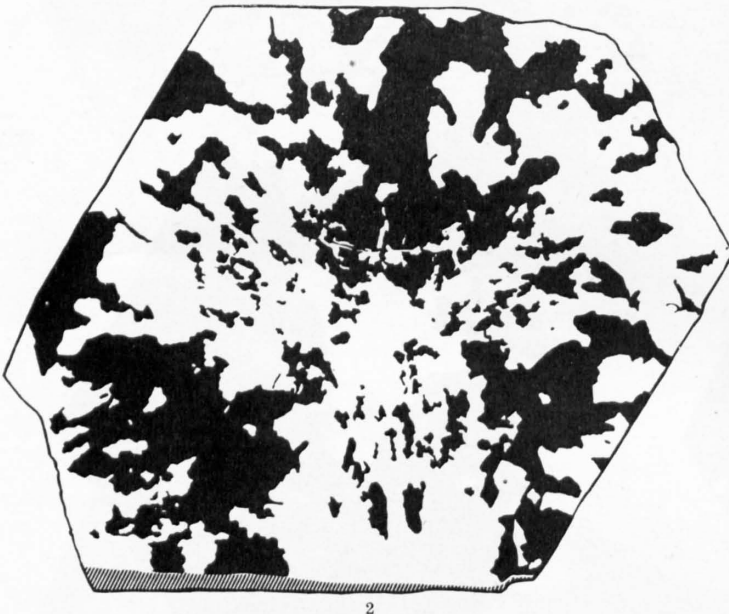
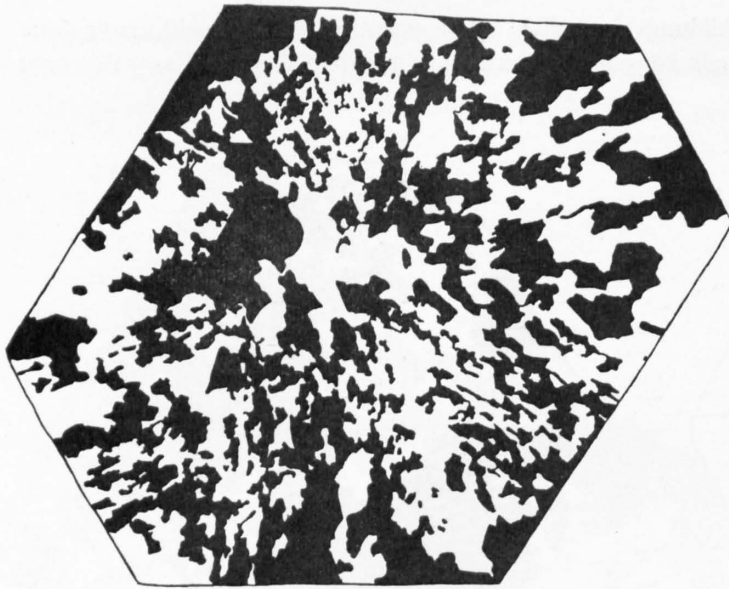


Abb. 43. **Verzwillingungstypus 3.** Geätzte Z-Schnitte, Skizze ca. 1:1, L-Quarz, Länge 13,2 cm, Durchmesser ca. 6,6 cm, Schyenstock, Fellilücke. Pseudohexagonaler Habitus. Rhomboederflächen nahezu gleich groß. Spaltbarkeit parallel Rhomboeder sehr ausgesprochen. (Abb. 5, S. 18 vom selben Kristall.) Suturen und Schlieren sehr deutlich.

Bei Typ 3 ist die Sektorenteilung nur sehr undeutlich erkennbar. Im oberen Teil der Kristalle dh. von der Anwachsstelle entfernt bei aufgewachsenen Kristallen, erscheint die Durchwachsung kleinräumig und kompliziert, nach unten, dh. gegen die Anwachsstelle und in manchen Fällen deutlich auch gegen den zentralen Teil zu ist die Verzwillingung großräumiger.

Bei dem in Abb. 43 dargestellten Quarzkristall vom Schyenstock ist eine deutliche Spaltbarkeit parallel den Rhomboederflächen auffallend. Schlieren und Suturen sind auch bei diesem Kristall sehr ausgesprochen; besonders zu erwähnen sind die ziemlich verbreiteten Einschlüsse: Flüssigkeitseinschlüsse mit Libelle, ferner Einschlüsse von Chlorit, Turmalin, Anhydrit usw. Akzessorisch tritt in diesem Kristall auch Brasilianer-Verzwillingung auf.

Abb. 44: Die Spitze ist uneinheitlich, wie von Durcheinanderwachsen von zwei Individuen. Außer Spalttrissen und Einschlüssen ist nach der Ätzung beim Hindurchblicken durch Z-Platten, durch das



Auftreten von feinen röhrenförmigen Hohlräumen, die durch die Ätzung zum Vorschein kommen, ein konzentrischer Bau zu beobachten. Auch bei diesem Quarz vom Fellital tritt akzessorisch Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz in Erscheinung. Bei dem mittleren Schnitt von Abb. 44 ist andeutungsweise eine Sektorenteilung entwickelt, die jedoch gegen das untere Ende des Kristalls hin nicht deutlicher wird.

Die in den Abbildungen dargestellten Schnitte geben nur ein unvollständiges Bild von dem von Fall zu Fall unterschiedlichen, stets sehr komplizierten räumlichen Verlauf der Verzwillingung beim Typ 3. Andeutungsweise Auftreten von Sektoreneinteilung kann einen Übergang zu Typ 1 darstellen; wenn, wie in Abb. 45, eine Hälfte der Z-Platte unverzwillingt ist, während die andere komplizierte Verzwillingung aufweist, so ergibt sich ein Übergang zu Typ 2.

Typ 4 weist einen komplizierten, durch den ganzen Kristall hindurch kleinräumigen Verlauf der Verzwillingung auf. Es zeigt sich dabei etwa ein Bild wie in Abb. 44 oben.

Brasilianer-Verzwillingung erscheint bei den alpinen Bergkristallen nur selten in erheblichem Ausmaß. Ein Beispiel sei in Abb. 46 dargestellt. Es handelt sich um einen Quarzkristall mit extrem trigonalem Habitus, bei dem Suturen zu fehlen scheinen und der von einem Stollenbau aus der Gegend von Trient-Châtelard stammt. Die Abbildung läßt erkennen, daß hier die Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz ziemlich stark entwickelt ist.

Im allgemeinen tritt Brasilianer-Verzwillingung bei den alpinen Bergkristallen nur akzessorisch auf.

Abb. 44. **Verzwillingungstypus 3.** Geätzte Z-Schnitte, Skizze ca. 1 : 2, R-Quarz, Länge 28 cm, Durchmesser ca. 20 cm. Pseudohexagonaler Habitus. Spitze uneinheitlich. In Durchsicht konzentrischer Bau erkennbar. Schlieren sehr deutlich.

Die scharf begrenzten Bereiche mit Brasilianer-Verzwilligung liegen meistens randlich im Kristall; sie sind offenbar in einem späten Stadium der Kristallisation bei relativ niedriger Temperatur gebildet worden. Es ist dies in Übereinstimmung mit zahlreichen Beobachtungen von R-L-Verzwilligung bei Quarz von andern Vorkommen.

Für piezoelektrische Verwendung kommen die Verzwilligungstypen 0 bis 3 in Frage; aus Typ 4 lassen sich keine von Verzwilligung freien Bereiche von genügenden Ausmaßen gewinnen. Es ist daher wichtig, Typ 3 und Typ 4 auseinanderzuhalten. Dafür wird im allgemeinen eine größere Anzahl von Schnitten erforderlich sein, während Typ 0 (praktisch keine Verzwilligung nach Dauphiné-Gesetz) und Typ 1 ( $\pm$  regelmäßige Sektorenteilung) schon mit Ätzung auf wenigen Basisschnitten erkannt werden können.

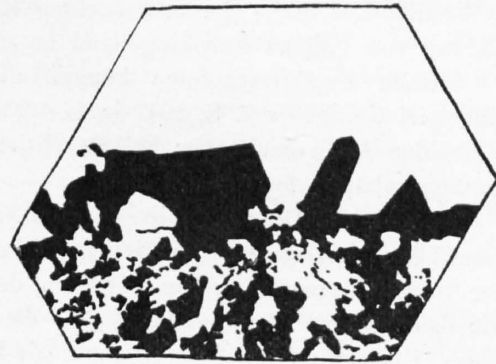
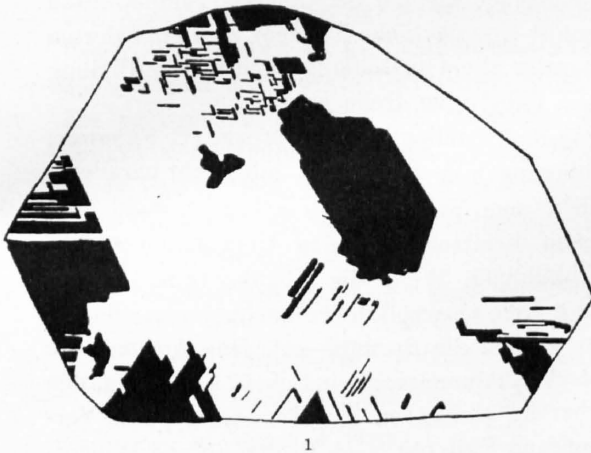


Abb. 45. Verzwilligungstypus 2B. Geätzter Z-Schnitt. Skizze ca. 1:1, R-Quarz, Länge 12,7, Durchmesser 7,6 cm, Sedrun. Eine Hälfte der Platte unverzwilligt, die andere mit Dauphiné- und Brasilianer-Verzwilligung.



1



2

Abb. 46. Verzwilligungstypus 1B. Geätzter Z-Schnitt. Skizze ca. 1:1, vorherrschend R-Quarz, Länge 8,4 cm, Durchmesser 6,2 cm. Trient-Châtelard.

Als Ergebnis einer Auszählung von einer größeren Anzahl untersuchter alpiner Bergkristalle erhielt ich folgende Häufigkeitswerte der verschiedenen Verzwilligungstypen — auf die Brasilianer-Verzwilligung wurde dabei nicht Rücksicht genommen. —

Verzwilligungstyp	0	1	2	3	4
% der untersuchten Kristalle	5	35	7	39	14.

Diese Werte sind zwar sicher nicht gültig für alpine Bergkristalle schlechthin; abgesehen davon, daß die geprüften Kristalle bereits eine Auswahl darstellten, war die Gesamtzahl dafür zu klein. Die Werte vermitteln aber ein ungefähres Bild über die Brauchbarkeit der Kristalle, soweit diese durch die Verzwilligung bestimmt wird.

Um eine täuschende Pseudopräzision zu vermeiden, sollen auf 5 % auf- bzw. abgerundete Werte verwendet werden. Dem Verzwilligungstypus

	0	1	2	3	4 entsprechen
Häufigkeiten von	5	35	5	40	15 %.

Praktisch ganz brauchbar für piezoelektrische Verwendung sind demnach 5 %; ganz unbrauchbar 15 %. Bei Typ 1, 2 und 3 lassen sich, in wechselndem Ausmaß, brauchbare Bereiche abgrenzen;



es betrifft dies 80 % der untersuchten Kristalle. Bei Typ 3, also 40 %, ist der Verlauf der Verzwillingung von Fall zu Fall eingehend zu prüfen.

Nach Fundortsgebieten können die schweizerischen Quarzkristalle in eine Anzahl Gruppen eingeteilt werden (vgl. S. 28). In bezug auf den Ablauf der Verzwillingung scheinen Unterschiede regionaler Art vorzuliegen; bei Durchsicht eines größeren Vergleichsmaterials werden sie sich vermutlich schärfer formulieren lassen.

Im Gebiet Göschenalp—Grimsel, in dem die Summe der in den Verzwillingungstypen 0 und 1 verzwillingten Kristalle unter den geprüften Kristallen am größten ist, scheint die Ausbeute (dh. Gewicht der verwendbaren Präparate / Gewicht der untersuchten Quarzkristalle) den größten Wert aufzuweisen, wie das auch zu erwarten ist, sofern die übrigen die Verwendbarkeit bestimmenden Faktoren (Größe, Risse, Einschlüsse usw.) vergleichbar sind.

Die Beziehungen zwischen Verzwillingungsverlauf und Bildungsbedingungen werden durch diese Betrachtungsweise in keiner Weise geklärt. Eine Abklärung der Bildungsbedingungen für intensive Verzwillingung ist aber, auch von praktischem Gesichtspunkt, von Bedeutung, denn Verzwillingung ist für alle piezoelektrischen Zwecke sehr störend.

Die aus Zerrklüften stammenden Bergkristalle sind in bezug auf die Verzwillingung unter sich sehr unterschiedlich, sie scheinen aber im ganzen eher einfacher als die bei tieferen Temperaturen neugebildeten Quarzkristalle. Diese Neubildungen zeigen meist eine deutliche Tendenz zu komplizierten Verwachsungen. Es mag jedoch sein, daß nicht die Temperatur allein ausschlaggebend für die Bildung der Verwachsungen ist, sondern daß auch Lösungsgenossen dabei eine Rolle spielen.

Aufschlußreicher waren Versuche, Verzwillingung an Quarzkristallen zu beeinflussen (C. FRONDEL, 1945, 447—460). Bei Erhitzen über 573° werden Verzwillingung von Individuen mit nicht-parallelen Hauptachsen und Verzwillingung von R- und L-Quarz nicht zum Verschwinden gebracht, wohl aber Dauphiné-Verzwillingung: ein Dauphiné-Zwilling wird beim Erhitzen über den Umwandlungspunkt homogen. Wichtig sind dabei die Bedingungen bei der Abkühlung. Wenn die Abkühlung zu langsam ist, so sind auch ursprünglich von Dauphiné-Verzwillingung freie Quarzplättchen nachher verzwillingt; erfolgt die Abkühlung zu rasch, so weisen die Plättchen großenteils Sprünge auf. Das Ausmaß der künstlich erzeugten Verzwillingung hängt außer von der Abkühlungsgeschwindigkeit auch von den Dimensionen des Quarzstückes und der Verbreitung der bereits vorhanden gewesenen Dauphiné-Verzwillingung ab. Bei Plättchen mit Dauphiné-Verzwillingung fand FRONDEL nach Erhitzung und Wiederabkühlung auch in den besten Fällen nur einen kleinen Prozentsatz (5—10 %) unverzwillingt. FRONDEL führt dies darauf zurück, daß beim Erhitzen von verzwillingten Plättchen Spannungen entstehen, die ihrerseits die Anlage neuer Dauphiné-Verzwillingung bewirken.

In diese Richtung weisen auch Versuche, bei denen außer der Temperatur zur Behandlung von Quarzplättchen Druckspannung verwendet wurde (W. A. WOOSTER, NORA WOOSTER, L. A. THOMAS, J. L. RYCROFT und E. A. FIELDING, 1946).

d) Mikroskopische Beobachtung. Die künstlich erzeugten Ätzgebilde, die für die systematische Untersuchung einzig in Betracht kommen, sind durchgehend so klein, daß erst die mikroskopische Untersuchung über die auftretenden Formen Aufschluß gibt.

Bei der mikroskopischen Beobachtung im auffallenden Licht erreicht man im allgemeinen kaum eine Vergrößerung von 30mal und stärker, die für die Kennzeichnung der Ätzerscheinungen erforderlich ist. Es ist dies durch den Fokalabstand der Objektive bedingt. Ringförmige Beleuchtung von oben, wie sie in der Leitz-Ultropak-Einrichtung zur Anwendung gelangt, bietet in dieser Hinsicht keine Vorteile gegenüber der direkten Durchleuchtung, die bei nicht zu dicken Präparaten meist ohne weiteres möglich ist. Für die Untersuchung im durchfallenden Licht genügt es, bei nicht zu dicken Präparaten, wenn die Unterseite des Präparates mit einer geeigneten Immersionsflüssigkeit befeuchtet wird. Es können jedoch auch zwischen Glas gefaßte dünne Abzüge (Hausenblase, Kollodium, Gelatine) verwendet werden. Diese Methode kann gute Dienste leisten bei der Untersuchung von großen Objekten, die sich als Ganzes nicht für die mikroskopische Untersuchung eignen, ferner auch für die Kennzeichnung der an ein und derselben Stelle sukzessive nach verschiedener Ätzdauer sich einstellenden Ätzgebilde sowie auch um Dauerpräparate herzustellen. Bei der Prüfung von Quarzkristallen für

piezoelektrische Verwendung erwies es sich nicht als notwendig, auf diese etwas schwerfällige Methode zurückzugreifen; für besondere Untersuchungszwecke ist sie jedoch zweifellos interessant. Das dünne Häutchen, das zur Untersuchung gelangt, ist ein Abdruck der geätzten Kristalloberfläche und gibt daher, wie ein Negativ, ein invertiertes Bild. Die für Untersuchung im Elektronenmikroskop verwendeten Präparate werden übrigens zT. in ganz analoger Weise hergestellt: wir finden die alte Abdrucktechnik in modernerer Ausführung wieder.

Die mikroskopische Untersuchung der Ätzergebnisse wird bei der Prüfung von Quarzkristallen im wesentlichen folgende Ziele verfolgen: Kontrolle der kristallographischen Orientierung, Feststellung der Lage der elektrischen Achsen und des Drehungssinns.

Auf kristallographisch verschiedenen Flächen sind die Ätzfiguren verschieden ausgebildet. Daher stellt die Beobachtung der Ätzfiguren eine Methode dar, verschiedene Flächenlagen auseinanderzuhalten: in vielen Fällen kann man aus der Beobachtung der Ätzfiguren annäherungsweise auf die kristallographische Orientierung der geätzten Flächen schließen.

Die empirischen Grundlagen dazu sind durch Ätzversuche an Quarzkugeln und Untersuchungen von geätzten orientierten Quarzpräparaten gegeben (vgl. zB. S. ICHIKAWA, 1915, W. L. BOND, 1938, K. S. v. DYKE, 1940). ICHIKAWA beobachtete Ätzwälle (ridges), was auf Verzwillingung innerhalb der von ihm untersuchten Quarzkugel schließen läßt. W. L. BOND unterscheidet 36 verschiedene Typen von Ätzfiguren, die er durch Photographien belegt und deren Bereiche er in einer stereographischen Projektion angibt. Es ist nicht auszuschließen, nach seinen Abbildungen sogar wahrscheinlich, daß die von ihm untersuchte Quarzkugel nicht einheitlich war. Plausibel erscheint hingegen, daß man an der geätzten Quarzkugel fünf Bereiche auseinanderhalten kann, angrenzend an die zwei Ausstichpunkte der Hauptachse und an die drei Ausstichpunkte der Digyren (K. S. VAN DYKE, 1940, W. G. CADY, 1946, 423).

Präparate mit bekannter Orientierung zeigen zT. charakteristische Ätzfiguren, die sich unschwer auseinanderhalten lassen.

Diagnostisch wesentlich sind hauptsächlich folgende Flächenlagen:

(c) Basisfläche	Z	(0001) charakterisiert durch dreiseitige Ätzpyramiden,
(a) hexag. Prisma II	X	(11 $\bar{2}$ 0) Rauten geschwänzte Linsen,
m hexag. Prisma I	Y	(10 $\bar{1}$ 0) trapezförmige Ätzfiguren,
r posit. Rhomboeder		(10 $\bar{1}$ 1) dachziegelförmige Ätzfiguren,
z negat. Rhomboeder		(01 $\bar{1}$ 1) mosaikartige Ätzfiguren.

Basis und hexagonales Prisma II. Stellung kommen bei Quarz nicht als normale Wachstumsformen vor; deshalb wurden die Symbole c bzw. a in Klammern gesetzt.

a) *Basisfläche*. Die charakteristische Ätzfigur der Z-Fläche ist eine dreiseitige Pyramide. Größe und relative Anordnung der Ätzfiguren sind wechselnd, und auch die Orientierung der Ätzgebilde in bezug auf die kristallographischen Bezugsrichtungen des Kristalls sowie die Neigung der Pyramidenflächen sind nicht konstant. Dasselbe gilt auch von den akzessorischen Ätzformen, die man in Analogie zu Wachstumsformen, Trapezoedern allgemeiner Lage vergleichen kann. Durch diese akzessorischen Ätzformen — schmale, wirtelige Fortsätze an den dreieckigen Hauptformen — läßt sich der Drehungssinn feststellen: bei R-Quarz verlaufen die wirteligen Fortsätze entgegen dem Uhrzeigersinn, bei L-Quarz im Uhrzeigersinn.

Man kann leicht experimentell feststellen, daß sich bei sukzessive längerer Einwirkung der Ätzung die Ätzfiguren in bezug auf die Umgrenzung des Kristalls nicht gleich bleiben. Besonders deutlich wird dies durch die goniometrische Einmessung der Reflexe der Ätzfiguren bei gerichtet einfallendem Licht. Man kann den die Ätzfiguren begrenzenden Flächen keine einfachen, rationalen Indizes zuweisen, ganz abgesehen davon, daß es sich dabei häufig um gekrümmte Flächen handelt.

Nur annähernd gilt, daß bei genügender Ätzung die Ätzfiguren auf Z-Platten von Quarz so orientiert sind, daß die Kanten zwischen den Pyramidenflächen parallel X, die Kanten der dreieckigen Grundflächen der Ätzfiguren parallel Y verlaufen.

In ein und demselben Z-Schnitt findet man häufig dicht nebeneinander Ätzfiguren mit offensichtlich abweichender Orientierung. Verschiedene Ätzeinwirkung kann nicht zur Erklärung dieser Erscheinung herangezogen werden, denn die Ätzbedingungen waren in einem Teil des Präparates dieselben wie im angrenzenden Teil.

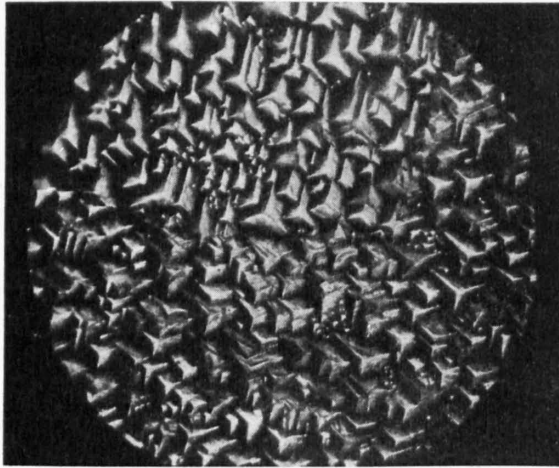


Abb. 48. **Dauphiné-Verzwilligung**, Z-Fläche, geätzt mit HF. Vergrößerung 210:1. R-Quarz, Furka. Die Spur der Zwillingssebene ist durch die Stellung der Ätzgebilde deutlich zu erkennen.

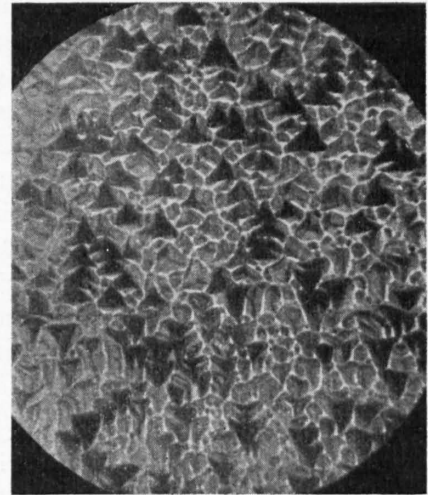


Abb. 49. **Dauphiné-Verzwilligung** auf Z-Fläche. Nach Ätzung mit HF. Vergrößerung 400:1. R-Quarz, Durchmesser ca. 4 cm, Gotthard. Durch sehr verschieden große Rhomboederflächen trigonaler Habitus.

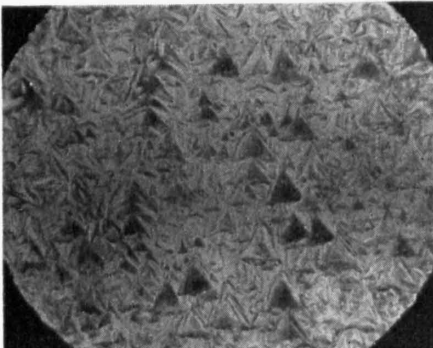


Abb. 50. **Brasilianer-Verzwilligung** auf Z-Fläche, geätzt mit HF. Vergrößerung 180:1. Vorwiegend L-Quarz, Gotthard. Durch Trapezoederflächen mit entgegengesetztem Drehungssinn kommt L-R-Symmetrie zum Vorschein. Zwillingsgrenze verläuft in der Bildmitte ungefähr NS.

Dabei kann man dreierlei Erscheinungen auseinanderhalten:

I. **Verzwilligung**: Die Ätzfiguren in Bereich 1 sind durch Drehung um  $180^\circ$  oder durch Spiegelung mit denen von Bereich 2 in einer Symmetriebeziehung (Abb. 48, 49, 50). Es ist dies ein Kriterium für Verzwilligung. Auf Grund entsprechender Beobachtung kann man in Z-Schnitten die Spur der Zwillingsgrenze festlegen. Bei schief einfallendem Licht ist dann die Reflexion von verzwilligten Bereichen unterschiedlich, so daß die Verzwilligung auch ohne mikroskopische Betrachtung der einzelnen Ätzfiguren erkennbar wird (vgl. Abb. 19, S. 25; 33—35, S. 56).

II. **Verschiedene Ätzformen**. Bei genügender Vergrößerung lassen sich häufig innerhalb einer dreieckigen Ätzgrundform weitere Ätzgebilde erkennen, die zT. durch offensichtlich gebogene Flächen umgrenzt sind. Die krummflächige Umgrenzung kommt dadurch zustande, daß zahlreiche Ätzflächen nahezu kontinuierlich aneinanderstoßen; zuweilen lassen sich darin kurze geradlinige Streckenzüge erkennen.

Innerhalb einer dreieckigen Ätzgrundform können auch kleinere, anders orientierte, geradlinig umgrenzte Ätzfiguren liegen (Abb. 51, 52, 53). Bei der goniometrischen Vermessung der Reflexe werden sowohl die durch gebogene Flächen, wie auch die geradflächig umgrenzten akzessorischen Flächen zur Geltung kommen.



III. Baufehler. Bei der Betrachtung von geätzten Z-Flächen von alpinen Quarzkristallen ohne Vergrößerung zeigt sich zuweilen eine Unterteilung in geringfügig verschiedenartig reflektierende Felder. Zuweilen erscheint ein moiré-artiger Schimmer mehr oder weniger radial angeordnet. Zwischen dieser Felderteilung und den Suturen auf den Prismenflächen besteht ein Zusammenhang. Die Grenz-

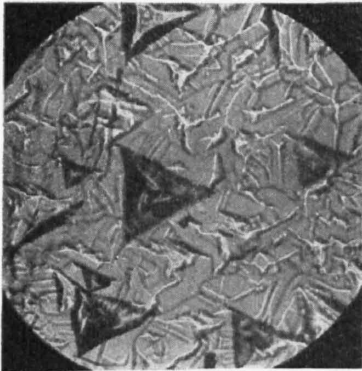


Abb. 51

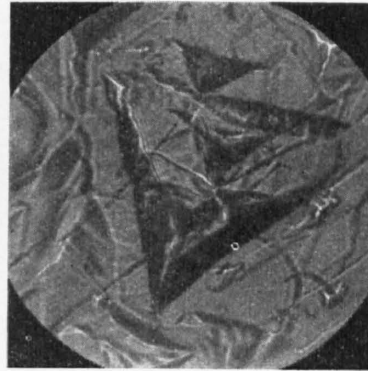


Abb. 52

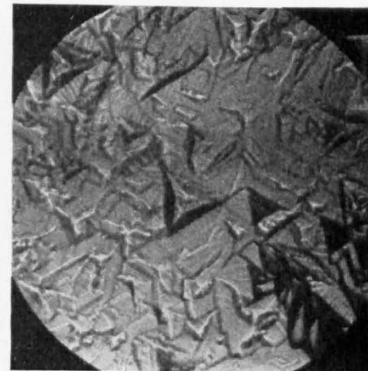


Abb. 53

Abb. 51, 52, 53. **Verschiedene Ätzformen** auf Z-Fläche. Geätzt mit HF (4 Std., ca. 40 %). Vergrößerung 190 : 1. R-Quarz, Göscheneralp. Länge 56 mm, Durchmesser 22 mm. Ätzverhalten Typ 1. Brasilianer-Verzwilligung scheint zu fehlen.

Abb. 51. Innerhalb der großen dunklen Ätzfigur, ungefähr im Zentrum der Abbildung, erkennt man zwei weitere Ätzformen. Die große Ätzform entspricht einer Bipyramide II. Stellung, die helle, kleinere Ätzform einem Trapezoeder und die innerste, kleine schwarze Ätzform einem Rhomboeder. Vgl. Ergebnis der Reflexmessung, Abb. 69, 6—8.

Abb. 52. Innerhalb einer großen Ätzfigur diskontinuierlich absetzende Ätzformen von abweichender Orientierung.

Abb. 53. Innerhalb einer Ätzfigur (Bildmitte) gebogener, scheinbar kontinuierlicher Verlauf von Ätzformen mit abweichender Orientierung.

linien zwischen Bereichen mit etwas voneinander abweichender Orientierung auf den Z-Schnitten verlaufen in Fortsetzung der Spur der Suturen auf den Prismenflächen. Es erweist sich bei der mikroskopischen Untersuchung, daß die Felderteilung durch geringe Abweichungen in der Orientierung der dreieckigen Ätzgrundform verursacht ist. Die beobachteten Abweichungen betragen mehrere Grade; kleinere Abweichungen können leicht unbemerkt bleiben (Abb. 54—58).

Schaliger Bau. Bei der Durchsicht durch die geätzte Z-Platte von alpinem Quarz erkennt man hin und wieder den Prismenflächen parallel laufende, konzentrische Zonen, die in ihrer Lichtdurchlässigkeit abweichend sind. Eine Zone von mehreren Millimetern Breite erscheint in der Durchsicht somit anders, als der umgebende Teil der Quarzplatte, während in der Aufsicht weder der Verlauf der Zwillingsgrenzen noch sonst ein abweichendes Verhalten eine Erklärung für dieses Verhalten ergibt. In der ungeätzten Platte ließ sich jeweils kein Anzeichen für ein abweichendes Verhalten beobachten. Die geätzte Z-Platte zeigt bei Durchsicht ohne Vergrößerung radial verlaufende, feine Risse. Bei der mikroskopischen Untersuchung erkennt man feine, röhrenförmige, in ihrer Lage und Begrenzung unterschiedliche, annähernd parallel orientierte Rillen, die durchgehend über eine scharf verlaufende Linie parallel den Prismenflächen nicht hinausragen. Das Phänomen wird also durch feine kapillare Risse hervorgerufen, die in verschiedenen Zonen des Quarzkristalls unterschiedlich sind und die erst durch Ätzung zum Vorschein kommen (Abb. 59—63; vgl. Abb. 44).

Der Umstand, daß sich die Erscheinung an Quarzkristallen derselben Paragenese wiederholt beobachten läßt, spricht dafür, daß es sich um eine Wachstumsbesonderheit handelt.

Orientierung der elektrischen Achsen. Nach genügender Ätzung ist die Orientierung der Ätzdreiecke annäherungsweise so, daß die Kanten der Ätzdreiecke parallel Y, die Kanten zwischen den Pyramidenflächen der Ätzfigur, also die Winkelhalbierenden der Ätzdreiecke, parallel X verlaufen. Die Orientierung der Ätzfiguren auf der Z-Fläche von Quarz wird zuweilen abweichend angegeben (z.B. CADY, 1946, 421: Kante zwischen Pyramidenflächen  $\pm$  parallel Y).

Die Dreieckspitzen der Ätzfiguren auf der Z-Fläche von Quarz weisen auf die durch x- und s-Flächen abgestumpften Kanten, sofern solche Flächen vorliegen.

Welches Ende der polaren X-Achse als positiv und welches als negativ bezeichnet wird, ist Konventionssache. Es ist üblich, das Ende der X-Achse, bei welchem bei Zugbeanspruchung (strain)

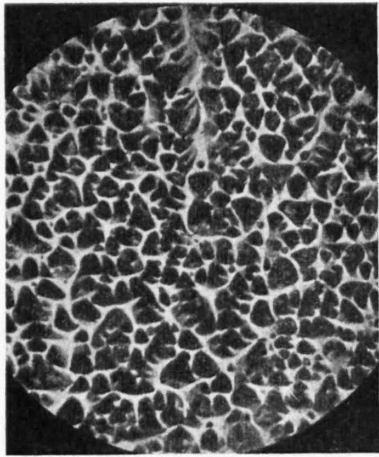


Abb. 54

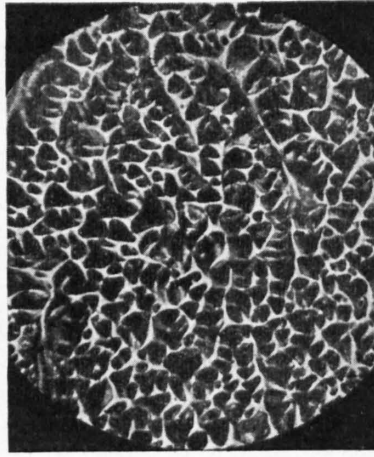


Abb. 55

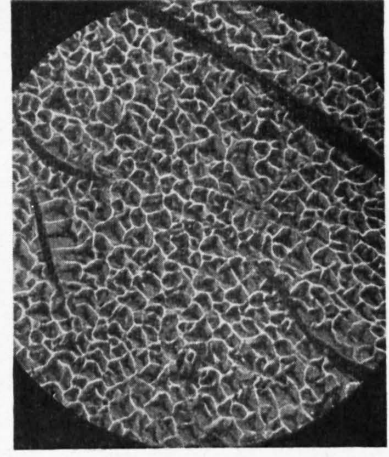


Abb. 56

Abb. 54. Z-Platte geätzt. Vergrößerung 380:1. Dauphiné-Verzwilligung zeigt sich durch 180°-Verdrehung der Ätzfiguren. Kleine Abweichungen in der Orientierung der Ätzfiguren weisen auf Baufehler. R-Quarz, Gotthard.

Abb. 55. Z-Platte geätzt. Vergrößerung 380:1. R-Quarz, Gotthard. Dauphiné-Verzwilligung. Durch geringe Abweichung in der Orientierung der Ätzfiguren zeichnet sich eine Felderteilung ab.

Abb. 56. Z-Platte geätzt. Vergrößerung 200:1. R-Quarz, Gotthard. Durch Abweichung in der Orientierung der Ätzfiguren lassen sich Baufehler erkennen. Die Risse hängen evtl. mit dem Schleifvorgang zusammen.

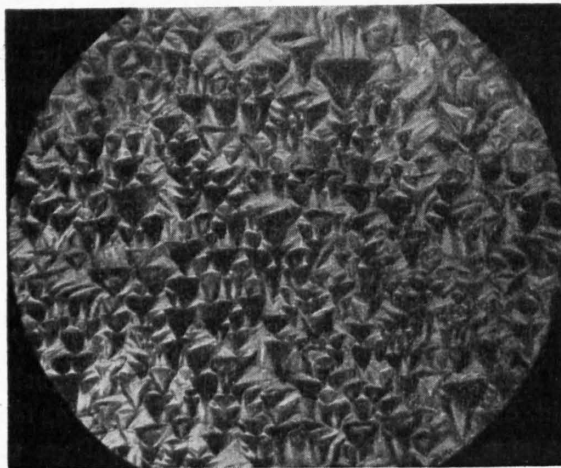


Abb. 57

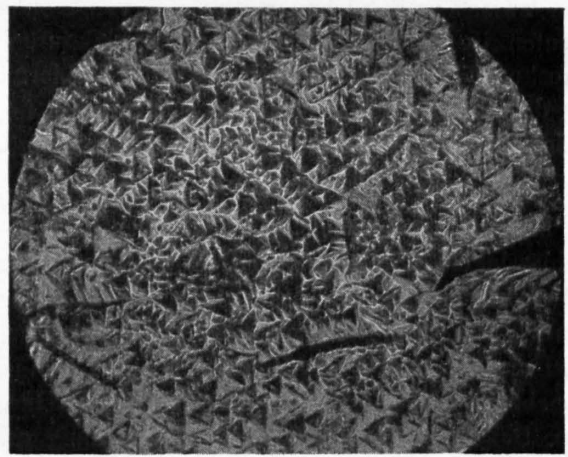


Abb. 58

Abb. 57. Z-Platte geätzt. Vergrößerung 280:1. L-Quarz, Gotthard. Partienweise Abweichungen in der Orientierung der Ätzfiguren.

Abb. 58. Z-Platte geätzt. Vergrößerung 210:1. L-Quarz, Gotthard. Baufehler, Dauphiné-Verzwilligung und Risse.

Abb. 54—58. **Baufehler.**

positive Ladung auftritt, als das positive Ende zu bezeichnen. Das positive Ende der X-Achse liegt demnach an den drei Prismenkanten, an denen x- und s-Flächen auftreten. Es gilt dies sowohl für R- wie für L-Quarz. Allgemein weist daher, bei genügender Ätzung, die Spitze des Ätzdreiecks auf Z-Platten von Quarz auf das positive Ende der X-Achse.

β) *Hexagonales Prisma II. Stellung* ( $11\bar{2}0$ ). Auf den zwei Seiten einer X-Platte von unverzwilligtem Quarz, entsprechend dem positiven und dem negativen Ende der X-Achse, sind die Ätzfiguren in charakteristischer Weise verschieden. Auf der positiven Seite haben die Ätzfiguren die Form von geschwänzten Linsen, auf der negativen sind sie rautenförmig. Bei gleichen Ätzbedingungen

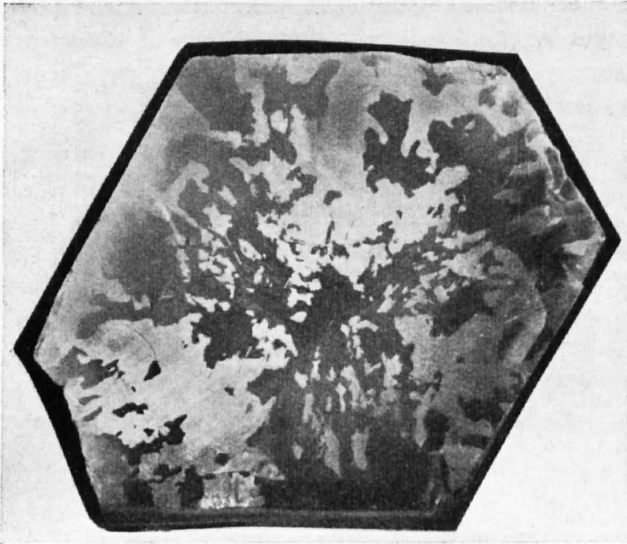


Abb. 59

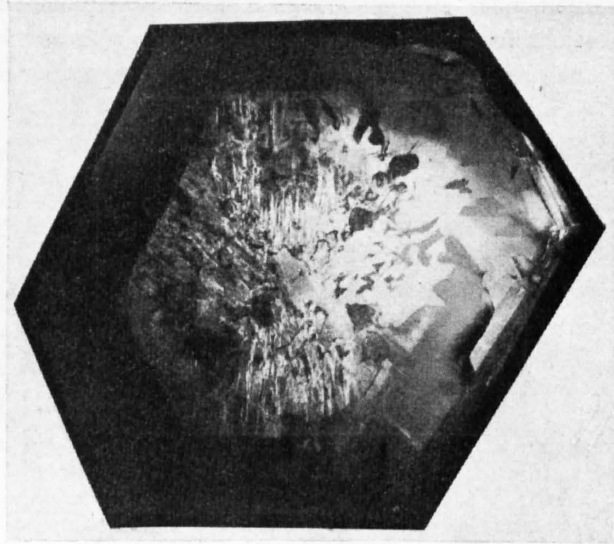


Abb. 60

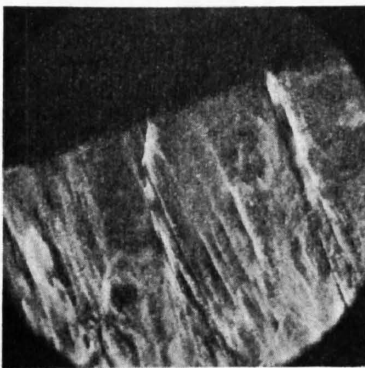


Abb. 61

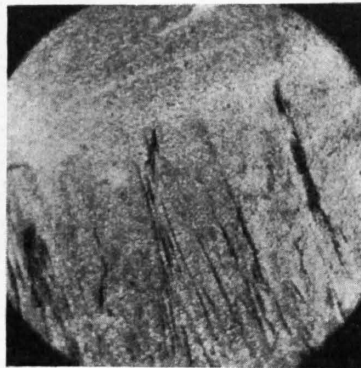


Abb. 62

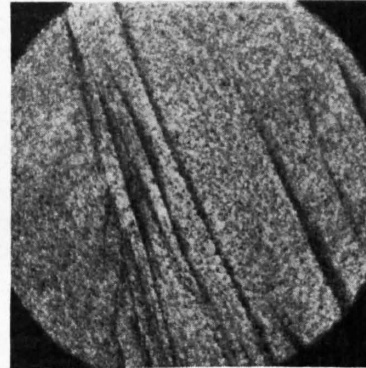


Abb. 63

Abb. 59–63. **Schaliger Bau.** R-Quarz. Fellital. Länge 28,1 cm, Durchmesser 20 cm.

Abb. 59. Geätzte Z-Platte, schiefe Beleuchtung. Ca. 1 : 1.

Abb. 60. Dieselbe Z-Platte, schief von hinten durchleuchtet; es zeigt sich konzentrisch schaliger Bau.

Abb. 61. Dieselbe Z-Platte, scharfes Absetzen der inneren Zone mit zahlreichen subparallelen Rissen. Schiefe Beleuchtung von oben. Vergrößerung 14 : 1.

Abb. 62. Dieselbe Stelle wie in Abbildung 61. Beleuchtung von unten. Vergrößerung 14 : 1.

Abb. 63. Teilstück von derselben Stelle. Vergrößerung 56 : 1. Beleuchtung von unten. Es zeigen sich subparallele röhrenförmige Rillen.

sind die Ätzfiguren auf der positiven Seite kleiner ausgebildet als auf der negativen. Bei genügender Ätzung verläuft die lange Seite der geschwänzten Linsen parallel der Z-Achse. Wenn man das Präparat Z-Achse NS orientiert, so liegt bei R-Quarz der nach N weisende schwanzartige Fortsatz nach rechts, bei L-Quarz nach links. Bei den rautenförmigen Ätzfiguren, die auf der negativen Seite auftreten, verläuft ein Kantenpaar bei genügender Ätzung parallel der Z-Achse. Wenn die Z-Achse N—S orientiert wird, so weist das zweite, nicht N—S gerichtete Kantenpaar der rautenförmigen Ätzfiguren bei R-Quarz nach rechts, bei L-Quarz nach links (Abb. 64, 65).



Bei Verzwillingung nach dem Dauphiné-Gesetz weist ein Teil der X-Platte positive Ätzfiguren auf, der übrige Teil negative. Die Ätzfiguren der verzwillingten Bereiche stehen also bei X-Flächen nicht in einer einfachen Symmetriebeziehung; dadurch kommt deutlich zum Ausdruck, daß die X-Achse polar ist: das Verhalten in Richtung und Gegenrichtung ist unterschiedlich.

Bei Verzwillingung nach dem Brasilianer-Gesetz sind die Ätzfiguren in den verzwillingten Bereichen zueinander spiegelbildlich. Komplex-Dauphiné-Brasilianer-Verzwillingung läßt sich entsprechend auch leicht feststellen.

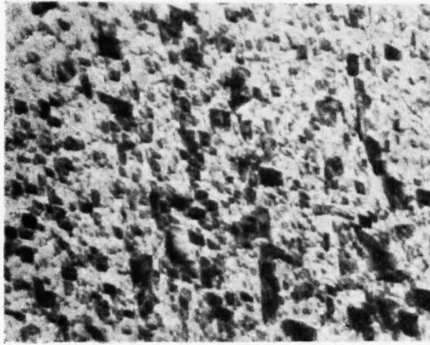


Abb. 64

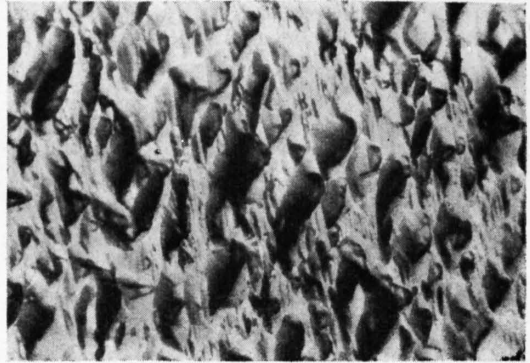


Abb. 65

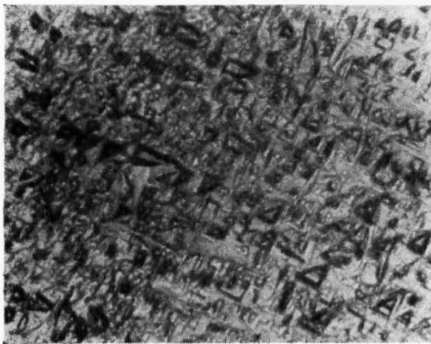


Abb. 66

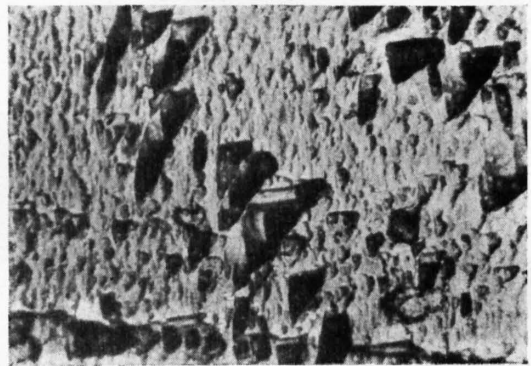


Abb. 67

**Abb. 64—67. Ätzung auf X- und Y-Flächen.**

Abb. 64 und 65. Ätzung auf Prisma II (X-Fläche). R-Quarz, Fellital. Abb. 64. Negative Seite. Vergrößerung 280 : 1.

Abb. 65. Positive Seite. Vergrößerung 340 : 1.

Abb. 66 und 67. Ätzfiguren Prisma I (Y-Fläche). L-Quarz, Gotthardtunnel.

Abb. 66. Vergrößerung 280 : 1. Auf der linken Bildseite negativ, auf der rechten positiv. Dauphiné-Verzwillingung.

Abb. 67. Vergrößerung 340 : 1.

γ) *Hexagonales Prisma I. Stellung (10 $\bar{1}0$ )*. Die Y-Flächen entsprechen den natürlichen Prismenflächen. Auf den Prismenflächen ist oftmals natürliche Ätzung festzustellen, wenn auch weniger häufig als auf den Rhomboederflächen. Meist zeigt sich dabei ein unterschiedliches Verhalten der drei Prismenflächen, welche unter dem positiven Rhomboeder  $r$  liegen und den drei Prismenflächen, die damit alternieren und die unter dem negativen Rhomboeder  $z$  liegen. Und zwar in der Weise, daß die Ätzung auf den Prismenflächen, welche an das negative Rhomboeder  $z$  anschließen, deutlich ausgesprochener sind, als auf den damit alternierenden Prismenflächen. Die Ätzfiguren haben dabei die Form von langgestreckten Trapezen; der spitze Winkel dieser Ätzfiguren, die häufig einem rechtwinkligen Dreieck sehr ähnlich sind, weist auf die positive Rhomboederfläche (Abb. 66, 67).

Bei genügender Ätzung liegen die parallelen Kanten der trapezförmigen Ätzfigur in Richtung der Z-Achse. Die Ätzfiguren auf der positiven und auf der negativen Seite sind in der Weise symme-

trisch, daß sie sich durch Drehung um  $180^\circ$  um die X-Achse ineinander überführen lassen; bei R-Quarz und bei L-Quarz sind sie einander spiegelbildlich. Bei genügender Ätzung liegt die längere von den beiden parallelen Trapezkanten — die kürzere ist oftmals nicht deutlich wahrzunehmen — in Richtung der Z-Achse. Und zwar liegt sie bei R-Quarz auf der positiven Seite, gleich wie bei L-Quarz auf der negativen Seite, so daß sich über die elektrische Orientierung nur dann etwas Bestimmtes aus den Ätzfiguren ableiten läßt, wenn der Drehsinn des verwendeten Quarzkristalls bereits ermittelt wurde. Im übrigen kann man aus den Ätzfiguren auf Y-Schnitten in analoger Weise wie bei X- und Z-Schnitten, Verzwillingung nach Dauphiné-, Brasilianer- sowie Dauphiné-Brasilianer-Komplex-Gesetz erkennen und auseinanderhalten.

δ) *Positives Rhomboeder* ( $10\bar{1}1$ ) *r* und *negatives Rhomboeder* ( $011\bar{1}$ ) *z* sind in ihrem Ätzverhalten in leicht erkennbarer Weise verschieden. Nach dem Dauphiné-Gesetz verzwillingte Bereiche gehören beim positiven Rhomboeder dem negativen Rhomboeder an, und umgekehrt. Auf dem positiven Rhomboeder *r*, und auch auf Schnittlagen, die mehr oder weniger mit *r* parallel laufen, sind die Ätzfiguren dachziegelartig („shingle“); bei Schnittlagen, die ganz oder nahezu mit dem negativen Rhomboeder *z* übereinstimmen, weisen die Ätzfiguren eine weniger regelmäßige, mosaikartige Ausbildung („ripple“) auf. Die geätzten *r*-Flächen sind zudem durchscheinender als die geätzten *z*-Flächen, was darauf zurückzuführen ist, daß sich das negative Rhomboeder *z* leichter ätzen läßt als das positive Rhomboeder *r*.

Das ist diagnostisch von Bedeutung, da von den heute vorherrschend verwendeten Schnittlagen mit geringer Temperatur/Frequenz-Empfindlichkeit die meisten in ihrer Orientierung den Rhomboederflächen *r* und *z* sehr nahe kommen. Das Ätzverhalten dieser Schnitte ist dem von *r* bzw. *z* sehr ähnlich.

Es handelt sich um folgende Schnitte:

(Angaben für R-Quarz.)

	$\phi$	$\theta$	$\psi$	ZZ'
<i>r</i>	$-90^\circ$	$-51^\circ 47'$	$90^\circ$	$-38^\circ 13'$
BT	$-90^\circ$	$-41^\circ$	$90^\circ$	$49^\circ$
DT	$-90^\circ$	$-37^\circ$	$90^\circ$	$-53^\circ$
FT	$-90^\circ$	$-33^\circ$	$90^\circ$	$-57^\circ$
<i>z</i>	$-90^\circ$	$51^\circ 47'$	$90^\circ$	$38^\circ 13'$
AT	$-90^\circ$	$54^\circ 45'$	$90^\circ$	$35^\circ 15'$
CT	$-90^\circ$	$52^\circ$	$90^\circ$	$38^\circ$
GT	$-90^\circ$	$38^\circ 52'$	$\pm 45^\circ$	$51^\circ 07'$

Man kann daher diese Schnittlagen nach dem Ätzverhalten auseinanderhalten; eine genaue Bestimmung der Orientierung nur durch Ätzung ist hingegen nicht möglich.

Die zulässige Abweichung von der geforderten Orientierung ist bei den Schnitten mit Temperatur/Frequenz-Koeffizient Null sehr gering, bisweilen nur wenige Bogenminuten. Für diese Schnittlagen ist daher Kontrolle der exakten Orientierung erforderlich.

Die Kontrolle der Orientierung kann bei nicht zu großen Präparaten annäherungsweise auf dem Drehtisch erfolgen. Die Schnittlagen *r* und *z* weisen bei Betrachtung im Polarisationsmikroskop zwei Dunkelstellungen auf, von denen nur die eine erhalten bleibt, wenn man das Präparat um eine Achse senkrecht zur Polarisationssebene des Polarisators gedreht wird. In der Präparatenebene liegt die Digyre X; die Achsen Y und Z stechen geneigt aus. Wenn um X gedreht wird, bleibt die Dunkelstellung erhalten. In den meisten hier behandelten Schnittlagen läßt sich durch Betätigen der Achsen H und K (s. S. 40) eine Drehung um die X-Achse ausführen, in der Weise, daß damit Z in die Richtung der Mikroskopachse M gebracht wird. Man kann eine Kontrolle der Einstellung sowohl durch das Dunkelbleiben bei Drehung um die vertikale Kontrollachse bewerkstelligen, als auch konoskopisch. Es gelingt nämlich vielfach, bei diesen geneigten Schnittlagen nach entsprechender Orientierung auf dem Drehtisch ein Achsenbild der ausstechenden optischen Achse zu erhalten. Auf diese Weise läßt sich der Neigungswinkel  $\theta$ , Plattennormale zu optischer Achse Z ermitteln. Dabei ist der Drehsinn zu beachten: für R-Quarz gelten die  $\theta$ -Winkel mit den oben angegebenen Vorzeichen, bei L-Quarz sind die Vorzeichen umzukehren.

e) Beobachtung der Lichtzüge bei Durchleuchtung mit einer punktförmigen Lichtquelle. Die Lichtzüge, die sich bei Durchleuchtung mit einer punktförmigen Lichtquelle zeigen, sind im Prinzip schon sehr lange bekannt. Die Erscheinung wurde schon 1855 von LEYDOLT beschrieben, geriet jedoch in Vergessenheit und wurde 1930 von A. DE GRAMONT und C. GAUDEFROY neu entdeckt und beschrieben.

Wird eine Quarzplatte, die auf der einen Seite geätzt und die auf der andern Seite poliert ist oder durch Benetzen mit Immersionsflüssigkeit durchsichtig gemacht wurde, mit einer punktförmigen Lichtquelle durchleuchtet und aus geeigneter Entfernung und Blickrichtung betrachtet, so zeigen sich charakteristische Lichtzüge (Abb. 68). Diese Lichtzüge kommen durch das Zusammenwirken der einzelnen mikroskopischen Ätzfiguren zustande; die Beobachtung dieser Lichtzüge zeigt deshalb nichts prinzipiell Neues, nichts, was nicht mit der Untersuchung der Ätzfiguren erhalten werden könnte. Die Methode hat sich aber, besonders für Reihenuntersuchungen, als sehr brauchbar erwiesen. Zwei Umstände lassen in der Tat die Verwendung dieser Lichtzüge bei der Beurteilung von geätzten

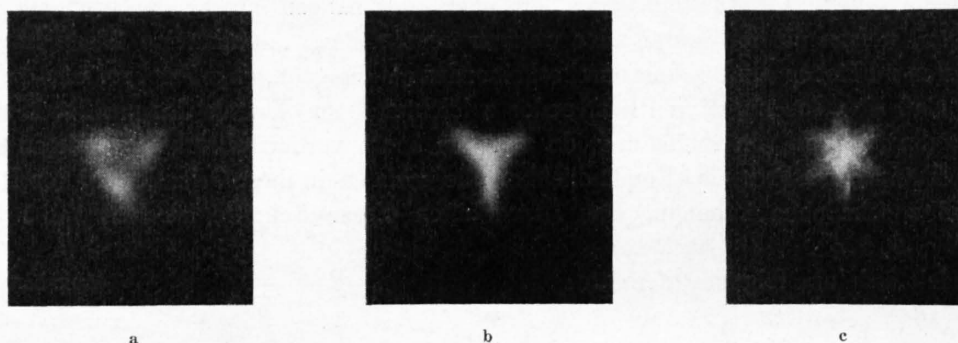


Abb. 68. **Lichtzüge bei Durchleuchtung.** Z-Platte, geätzt.

- a) L-Quarz, Gotthard.
- b) L-Quarz, Bristenstock.
- c) Das gleiche Präparat wie 68 b, Dauphiné-Zwillingsgrenze. Bei kleiner Bewegung des Präparates löst sich der 6seitige Stern auf: entweder Spitze nach oben oder Spitze nach unten.

Quarzpräparaten als besonders geeignet erscheinen. Einmal die einfache Interpretation. In den praktisch in Frage kommenden Schnittlagen ist es meistens möglich, die Orientierung zu beurteilen und insbesondere auch festzustellen, ob R- oder L-Quarz vorliegt, sowie das positive und das negative Ende der X- bzw. der Y-Achse auseinanderzuhalten. Besonders wichtig ist es ferner, daß für die Beobachtung und Beurteilung der Lichtzüge (Refraktionsflecke, astérismes, motifs astériques, light figures) keine komplizierten Hilfsmittel nötig sind. Allerdings ist für die Beobachtung der Lichtflecke eine ziemlich starke Ätzung erforderlich. Man kann die Erscheinung mit einer gewöhnlichen Glühbirne beobachten. Für Untersuchung in Serie kann Durchleuchtung mit einer Lochblende erfolgen, die auf einer kleinen Kiste mit einer Glühbirne darin angebracht ist. Die Lichtfiguren lassen sich auch erhalten, wenn man das auf der Unterseite polierte bzw. mit Immersionsflüssigkeit benetzte Präparat auf dem normalen petrographischen Mikroskop mit eingeschaltetem Kondensor betrachtet. Man kann dabei entweder den Tubus des Mikroskops entfernen und das Präparat ohne Optik von oben betrachten oder man kann die Lichtflecke auch mit Kondensor und eingeschalteter Bertrand'scher Linse beobachten.

Die Lichtfiguren sind spiegelbildlich zu den mikroskopischen Ätzfiguren: auf Z-Flächen von Quarz weisen die Spitzen der dreieckigen Lichtfiguren auf das negative Ende der X-Achse. Analog kommt der Drehungssinn durch die Trapezoederflächen in propellerartigen Schrauben zum Ausdruck, die bei R-Quarz Drehung im Uhrzeigersinn, bei L-Quarz entgegen dem Uhrzeigersinn aufweisen.

Bei geätzten X-Flächen sind die Lichtfiguren diagnostisch gut verwendbar. Auf dem negativen Ende,  $-X$ , hat die Lichtfigur die Form eines Parallelogrammes — entsprechend der rautenförmigen Ätzfigur. Auf dem positiven Ende,  $+X$ , entsprechend den geschwänzten Linsen, die man als Ätz-



figur beobachten kann, hat die Lichtfigur  $\swarrow$ -Form, wobei der horizontale Teil des verkehrten Z in der Richtung der Y-Achse liegt (vgl. C. GAUDEFRY, 1933; W. PARRISH and S. G. GORDON, 1945).

f) Goniometrische Untersuchung der Lage der Ätzflächen. Durch goniometrische Messungen der Reflexe von Ätzfiguren ist schon lange gezeigt worden, daß die Ätzfiguren nicht durch Flächen von einfachen rationalen Indizes, entsprechend den Wachstumsflächen begrenzt sind. Es ist auch bekannt, daß gleichzeitig, also als Erfolg nur einer Ätzeinwirkung, verschiedene Ätzformen entstehen können. Die nähere Untersuchung hat dabei ergeben, daß die Ätzfiguren nicht ausschließlich durch ebene, sondern z.T. durch gebogene Flächen begrenzt sind. Diese „gebogenen“ Flächen sind zwar nur scheinbar kontinuierlich; vielfach läßt sich erkennen, daß sie durch das Aneinandergrenzen von nur geringfügig in ihrer Lage voneinander abweichenden ebenen Flächen bedingt sind. Das Auftreten von gebogenen Flächen in der Begrenzung der Ätzfiguren hat zur Folge, daß sich nur mehr oder weniger scharf ausgeprägte Intensitätsmaxima mit Sicherheit festhalten lassen. Dazu sind meistens die Ätzpräparate für Messung auf dem zweikreisigen Goniometer zu schwer; es stehen daher einer exakten Vermessung der Lage der Ätzfiguren eine Anzahl technischer Schwierigkeiten im Wege.

Die Vermessung der die Ätzfiguren begrenzenden Flächen hat aus diesen Gründen diagnostisch nur ein begrenztes Interesse. Es ist jedoch wichtig, sich darüber Rechenschaft abzulegen, wieweit die Schwankungen in der Lage der die Ätzfiguren begrenzenden Flächen etwa gehen. Um dies an einigen Beispielen zu prüfen, wurden eine Anzahl Messungen vorgenommen.

Als Meßinstrument wurde ein Theodolit-Mikroskop der Firma Carl Leiß, Berlin-Steglitz, verwendet, das durch ein Zusatzgerät in ein zweikreisiges Goniometer von allerdings beschränktem Verwendungsbereich verwandelt wurde. Für die Reflexmessung an Ätzfiguren von Quarzplatten mußten Zusatzteile konstruiert werden, die eine stabile und genaue Montierung der Quarzpräparate gestatteten. Diese Zusatzteile wurden von Institutsmechaniker Reiser angefertigt.

In einer zylindrischen Aufhängeschale, die am Rahmen des Mikroskoptisches eingesenkt und befestigt werden kann, und die dann mit dem Mikroskoptisch um die vertikale Achse gedreht und um eine horizontale Achse geschwenkt werden kann, läßt sich die Achse des Präparatsträgers vertikal verstellen, drehen und mit Schraubenarretierung fixieren. Der Präparatsträger besteht wie üblich aus einem Kreuzschlitten zum Zentrieren und einem Goniometerkopf zum Justieren; darüber ist der Präparatentisch angebracht. Mit dieser Vorrichtung ist es möglich auch Präparate von einigen Zentimetern Dicke zu untersuchen.

Die Einstellung des Instrumentes erfolgt ähnlich wie bei einem zweikreisigen Goniometer. Der Winkel zwischen Kollimatorfernrohr und Mikroskopachse muß genau ermittelt bzw. genau auf  $90^\circ$  eingestellt werden. Die Vorbereitung für eine Meßreihe wird dadurch relativ zeitraubend.

Die Einrichtung hat gegenüber dem üblichen zweikreisigen Goniometer wesentliche Nachteile. Vor allem kann das Präparat um die horizontale Achse nicht voll geschwenkt werden; der Beobachtungsbereich ist dadurch begrenzt — es können steil verlaufende Begrenzungsflächen der Ätzfiguren, mit einem Winkel größer als  $45^\circ$ , im allgemeinen nicht eingemessen werden. Ferner kann die Genauigkeit bei diesen Messungen nicht sehr hoch sein: instrumentell bedingte Fehler, zB. die Durchbiegung der Mikroskopachse wegen der relativ starken, einseitigen Belastung, müssen sich bemerkbar machen.

Die Messungen wurden so ausgeführt, daß das Präparat durch ein Fernrohrkular bei Verwendung von geeigneter Vergrößerung (zB. Objektiv mit 32 mm Brennweite) anvisiert wurde. Die Beleuchtung erfolgte durch ein Kollimatorfernrohr, dessen optische Achse rechtwinklig zum Mikroskoptubus (Fernrohrkular) steht und sich mit dieser im Schnittpunkt der Mikroskoptubusachse und der horizontalen Drehachse des Mikroskoptisches schneidet. Bei dem Theodolit-Instrument von Carl Leiß läßt sich ein Zusatzgerät mit Kollimatorfernrohr am Mikroskopstativ befestigen; eine Schwenkvorrichtung ermöglicht die Justierung.

Geätzte Z-Platten von Quarz wurden möglichst genau in die Mikroskoptischebene eingestellt. Nach Einmessung von morphologischen Bezugsflächen wurden durch Betätigen der horizontalen Drehachse des Theodolit-Mikroskops und der vertikalen Achse des Mikroskoptisches sukzessive die Reflexmaxima bestimmt. Nur ausnahmsweise war eine scharfe Abbildung des Signals zu beobachten; im

allgemeinen traten, ob nun Websky Signal oder Lochblende verwendet wurde, nicht Lichtpunkte, sondern Lichtzüge mit mehr oder weniger ausgesprochenen Helligkeitsmaxima auf. Es hängt dies damit zusammen, daß die reflektierenden Flächen größtenteils nicht eben, sondern „gebogen“ sind. Abgesehen von den instrumentellen Schwierigkeiten wird man deshalb keine ganz exakten Resultate erwarten dürfen. Immerhin lassen sich Azimut und Polhöhe mit einiger Genauigkeit ermitteln: Wiederholung der Messungen an derselben Stelle ergeben übereinstimmende Werte.

Einige Messungsergebnisse sind in Abb. 69 graphisch verwertet: in dem Ausschnitt der stereographischen Projektion sind nur Neigungen bis  $50^\circ$  eingezeichnet, weil größere Neigungswinkel mit der angewendeten Methode nicht erfaßt wurden. Die Abbildungen veranschaulichen die vorliegenden komplizierten Verhältnisse.

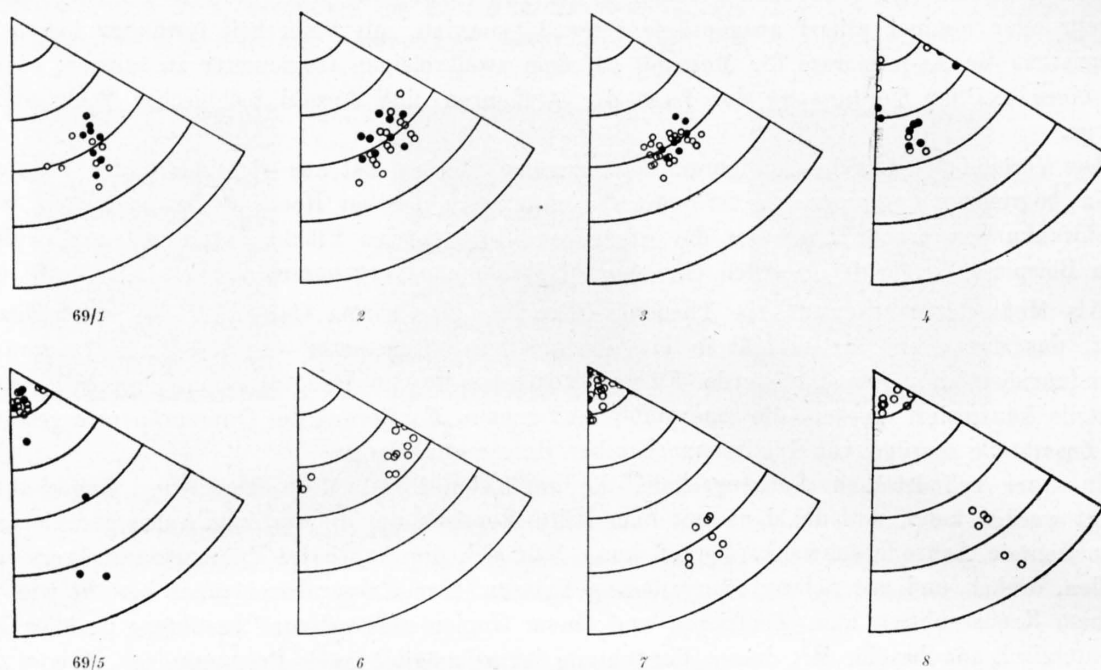


Abb. 69. **Stereographische Projektion von Reflexmessungen an Ätzungen auf Z-Platten von alpinen Quarzkristallen.** Azimut ( $\varphi$ ) und Polhöhe ( $\varrho$ ) tabellarisch.

- 1, 2, 3: Quarzkristall von der Furka. Länge ca. 15 cm, Durchmesser ca. 10 cm. Vorwiegend R-Quarz, mit R-L-Verzwillingung, mit konzentrisch-schaligem Bau. Reflexmessung an drei verschiedenen Stellen derselben Z-Platte nach Ätzung, 1 Stunde, ca. 30% HF.
- 4, 5: Quarzkristall, Göscheneralp. Länge ca. 17 mm. L-Quarz. Reflexmessung an zwei verschiedenen Stellen derselben Z-Platte. Ätzdauer 3 Stunden, ca. 40% HF.
- 6, 7, 8: Quarzkristall, Göscheneralp. Länge ca. 55 mm, Durchmesser 22 mm. R-Quarz.
  - 6 Ätzdauer 4 Std., ca. 30% HF.
  - 7 + Weiterätzung 2 Std., konz. HF.
  - 8 + Weiterätzung 1 Std., konz. HF.

Wiederholte Ätzung am selben Präparat (Abbildung 69 6, 7, 8) scheint zu zeigen, daß zunächst Rhomboeder und Trapezoeder von etwa  $20-30^\circ$  Neigung entstehen, bei Weiterätzen flache Rhomboeder, Trapezoeder und Bipyramiden mit einer Neigung von weniger als  $\pm 10^\circ$ , ferner eine Bipyramide II. Stellung und nahe dazu liegende Trapezoeder mit Neigung von etwa  $40^\circ$  gebildet werden und daß schließlich bei den steileren Ätzformen offenbar ein Abdrehen von Bipyramide II. Stellung z Trapezoederflächen stattfindet. Dieser Befund macht schon einigermaßen kritisch, was die exakte Interpretierbarkeit der Ätzergebnisse anbelangt. Man darf jedoch offenbar nicht zu weitgehende Schlüsse ziehen, denn Reflexmessungen an verschiedenen Stellen von ein und demselben Präparat, nach nur einer Ätzeinwirkung, zeigen untereinander auch häufig beträchtliche Abweichungen.

Werte von Azimut und Polhöhe der Figuren 69 1—8.

[illegible]

Als Beispiel sind die Ergebnisse von Reflexmessungen von drei verschiedenen Stellen ein und derselben Z-Platte eines Kristalls von der Furka dargestellt (Abb. 69 1, 2, 3). Die Ätzdauer betrug 1 Stunde, bei etwa 30% HF-Ätzung. Übereinstimmend ist das Fehlen der flachen Ätzformen, die offenbar erst bei längerer Ätzung bzw. bei Ätzung mit konzentrierter HF auftreten; übereinstimmend ist ferner



eine Häufung in der Neigung  $25-35^\circ$  und das Auftreten von Bipyramiden II. Stellung sowie angrenzenden Trapezoedern. Die Abweichungen in den Meßergebnissen liegen außerhalb der durch die Beobachtungsmethode bedingten Fehlergrenze; sie scheinen zu zeigen, daß an verschiedenen Stellen der geätzten Z-Platte nach ein und derselben Vorbehandlung verschiedene Ätzformen entwickelt wurden. Es ist dies in Übereinstimmung mit dem bei schief einfallendem Licht wahrnehmbaren uneinheitlichen seidigen Schimmer. Zu dieser, an alpinen Quarzkristallen häufigen Erscheinung, die mit dem lamellaren Bau zusammenhängt, kommt bei dem in der Abb. 69 1, 2, 3 gekennzeichneten Kristall von der Furka der Umstand, daß neben Dauphiné-Verzwillingung auch R-L-Verzwillingung vorliegt. Vorherrschend ist im fraglichen Kristall R-Quarz; Abb. 69 1 scheint linke Trapezoeder aufzuweisen, was möglicherweise mit dem Vorliegen von R-L-Verzwillingung zusammenhängt. An einer dritten Stelle derselben Z-Platte (Abb. 69 3) fallen keine L-Formen auf.

Auffallend sind die Ergebnisse der Reflexmessung an zwei verschiedenen Stellen eines Z-Schnittes an einem kleinen Kristall von Göscheneralp. An der einen Stelle (Abb. 69 4) treten flache Rhomboeder auf, jedoch keine Bipyramide. An der andern vermessenen Stelle (Abb. 69 5) treten sicher feststellbare Rhomboeder zurück, hingegen treten Bipyramiden auf, ferner sind hier flache Ätzformen, mit Neigung unter  $10^\circ$ , erheblich stärker entwickelt. Bei der Vermessung wurde die Intensität der Reflexe qualitativ notiert: es zeigte sich, daß Trapezoeder- und Bipyramide stärker reflektieren als Rhomboeder.

Die Lage der Ätzgebilde ändert sich auch mit der Ätzdauer. Das Schaubild der Reflexmessung einer Z-Platte von Göscheneralp, R-Quarz, und zwar möglichst an der selben Stelle, jedoch nach verschieden langer Ätzdauer, scheint folgendes zu zeigen: Die flachen Ätzformen treten, in diesem Fall, erst bei längerer Ätzung auf. Durch die flachen Ätzformen kommt hier vermutungsweise auch R-L-Verzwillingung zum Ausdruck. Bei längerer Ätzdauer scheint ferner eine Drehung nach links und ein Steilerwerden der Trapezoederflächen und der Bipyramide zu erfolgen (Abb. 69 6, 7, 8).

Auch bei günstigen experimentellen Einrichtungen werden die Reflexmessungen bei Ätzfiguren von Quarz nicht die Präzision erreichen, die an sich von der goniometrischen Methode gefordert werden darf. Die durch die Messung beobachtete unterschiedliche Lage der die Ätzfiguren begrenzenden Flächen darf man aber nicht einfach mit Meßabweichungen erklären. Der Wert der goniometrischen Untersuchung der Ätzerscheinungen liegt darin, daß sie zu einer kritischen Verwendung der Ätzergebnisse führt. Man erkennt, daß eine Einzelbeobachtung nicht verallgemeinert werden darf, daß die Interpretation der Ätzergebnisse mit einiger Vorsicht erfolgen muß. Über die Lage der begrenzenden Flächen läßt sich für die Ätzfiguren auf Z-Platten von alpinem Quarz allgemein nur aussagen, daß 1. eine Häufung in der Zone der trigonalen Bipyramide II. Stellung und 2. eine Häufung von Trapezoedern vorliegt, und zwar rechts bei R Quarz und links bei L-Quarz. Die trigonale Pyramide scheint bei kurzer Ätzung flacher, bei längerer Ätzung steiler zu verlaufen, bei längerer Ätzung ist die Häufung der Trapezoederflächen ausgesprochener als bei kürzerer.

Die auf verschiedenen Stellen derselben Z-Platte nach der selben Vorbehandlung festgestellten, abweichenden Reflexwerte erklären sich mit Abweichungen in der Orientierung, Drehung und Verkantung um einige Grade, wie sie bei den polylamellar gebauten alpinen Quarzkristallen die Regel sind. Im übrigen ist die Verschiedenheit in der Orientierung der die Ätzfiguren begrenzenden Flächen auf eine Vielheit von Faktoren zurückzuführen (Oberflächenbeschaffenheit, Risse, Einschlüsse, Art und Konzentration des Lösungsmittels, Verunreinigungen im Lösungsmittel; Ätzdauer; ferner energetische Zustände, in erster Linie Temperatur, ferner auch Beeinflussung durch Strahlung).

Für das Studium von Ätzerscheinungen als solchen ist die goniometrische Untersuchungsmethode wertvoll; als diagnostische Methode bei der Untersuchung von alpinem Quarz für piezoelektrische Zwecke kommt sie jedoch nicht in Frage.

### 3. Bestäubungsmethode.

Die Bestäubungsmethode soll hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden; praktisch hat sie bei der Untersuchung von alpinen Quarzkristallen heute keine große Bedeutung.

Die von KUNDT (1883) angegebene Methode gestattet, wie auch eine ähnliche von HANKEL (1881) verwendete Methode, bei Erwärmung oder Druckanwendung auf Kristallflächen auftretende elektrische Ladungen in ihrer Verteilung zu studieren.

Zur Entfernung von Oberflächen elektrizität wird der Kristall durch die Flamme gezogen und dann, nach Pressung bzw. Erwärmen in entsprechender Richtung, mit einem Gemenge von Mennige und Schwefel in Berührung gebracht. Statt Mennige kann auch ein anderes Schwermetalloxyd, an Stelle von Schwefel feines  $\text{SiO}_2$  verwendet werden. Die Pulver sollen möglichst fein und trocken sein. Das Gemenge, ungef. gleiche Volumenteile, wird durch ein Baumwolltuch durchgeblasen. Die Mennige wird elektropositiv und reichert sich am negativen Ende an; der Schwefel wird negativ und reichert sich am positiven Ende an. Wenn ein möglichst starker Effekt erzielt werden soll, muß die Pressung bzw. Erwärmung beim Quarz senkrecht zur Hauptachse, in der Richtung einer der Digyren erfolgen. Das Erwärmen bewerkstelligte KUNDT durch Auflegen eines heißen Messingzylinders.

Sowohl bei ganzen Quarzkristallen wie auch bei Z-Platten kann man auf diese Weise erkennen, ob ein einfacher oder ein verzwilligter Kristall vorliegt. Streng physikalisch interpretierbare Ergebnisse werden jedoch mit der Bestäubungsmethode nicht erhalten (W. VOIGT, 1910, S. 230). Zur Feststellung von Verzwilligung wird die Bestäubungsmethode bei der Untersuchung von Quarzkristallen in der Regel nicht der Ätzung vorzuziehen sein.

Die Abwicklungsbilder, die HANKEL bei alpinen Quarzkristallen mit der Bestäubungsmethode erhielt, zeigen eine gewisse Analogie zu Ätzergebnissen. Der Verzwillungsverlauf läßt sich jedoch mit der Bestäubungsmethode nicht exakt angeben. Die Hauptanwendung der Bestäubungsmethode besteht in der qualitativen Prüfung auf Pyroelektrizität.

Die Erscheinung der Pyroelektrizität ist mit der Piezoelektrizität verwandt. Sie besteht darin, daß durch Erwärmen oder Abkühlen bei gewissen Kristallen elektrische Ladungen entstehen. Wie die Piezoelektrizität tritt die Pyroelektrizität nur bei Kristallen auf, bei denen ein Symmetriezentrum fehlt. Die einzige Nutzenanwendung der Pyroelektrizität scheint bisher der Rückschluß auf das Fehlen eines Symmetriezentrums zu sein.

Qualitative Prüfung auf Pyroelektrizität erfolgt meist in ähnlicher Weise wie sie bereits von KUNDT angegeben wurde.

Für die von M. E. MAURICE empfohlene Methode mit  $\text{MgO}$ -Rauch wird der Kristall auf eine angemessene Temperatur erwärmt, dann durch eine Flamme gezogen, um Oberflächenladung zu zerstören, worauf man ihn auf einer Glasplatte abkühlen läßt. Eine Glasglocke, die durch Abbrennen von etwas Magnesiumband mit  $\text{MgO}$ -Rauch erfüllt ist, wird über den Kristall gestülpt. Es bilden sich sofort feine Fädchen von  $\text{MgO}$  längs den Kraftlinien, ähnlich wie sich Eisenstaub um einen Magnet anordnet (W. A. WOOSTER, 1938, S. 223).

Eine andere Methode besteht darin, daß der Kristall mit flüssiger Luft abgekühlt wird; bei nachfolgendem Aufhängen im Zimmer kondensiert sich Wasser zu Eisnadelchen entlang den Kraftlinien.

#### 4. Röntgenmethoden.

Für zweierlei Aufgaben kommt bei der Prüfung von alpinen Quarzkristallen die Röntgenuntersuchung in Frage: 1. zur Untersuchung von Baueigentümlichkeiten, 2. zur Bestimmung der Orientierung.

**A. Baueigentümlichkeiten.** Beim idealen Kristall haben wir in allen Richtungen regelmäßige Wiederholung der Einheitszelle. Die Einheitszelle hat für jede Kristallart einen charakteristischen Bau; sie enthält eine bestimmte Anzahl von Atomen in entsprechender Anordnung. Bei den meisten Kristallen zeigen sich bekanntlich bei näherer Untersuchung Abweichungen vom theoretischen Idealbau. Man spricht in diesem Sinne von Realkristallen und die Abweichungen im Bau von dem des Ideal-kristalls werden zusammenfassend als Baufehler bezeichnet.

Von grob wahrnehmbaren Einschlüssen und Uneinheitlichkeiten im Bau braucht in diesem Zusammenhang nicht die Rede zu sein. Aber es soll doch darauf hingewiesen werden, daß zwischen grob wahrnehmbaren Erscheinungen am Kristall und Feinbaueigentümlichkeiten Analogien und Übergänge



bestehen. Es seien hier zwei Beispiele angeführt: grobwahrnehmbare Einschlüsse — kolloid-disperse Trübung; grobwahrnehmbarer lamellarer Bau — Mosaikstruktur. In beiden Fällen ist der Unterschied zwischen den betrachteten Grenzfällen derart, daß eine prinzipielle Trennung notwendig erscheinen könnte; in beiden Fällen gibt es jedoch Übergänge.

Zwischen grobwahrnehmbaren Einschlüssen und der kolloiddispersen Trübung stehen die Einschlüsse, distinkte Partikel einer festen, flüssigen oder gasförmigen Phase, die kleiner sind, als daß sie durch die gewöhnlichen mikroskopischen Methoden in ihrer Umgrenzung erkannt werden könnten, deren Gegenwart jedoch aus Beugungserscheinungen festgestellt werden kann. Die Blaufärbung der Quarze beruht auf einer kolloiddispersen Trübung; POSTELMANN hat sie auf Einschlüsse von Rutilnadelchen zurückgeführt.

Zwischen dem grobwahrnehmbaren polylamellaren Bau der alpinen Quarzkristalle und dem submikroskopischen Mosaikbau sind gleichfalls Übergangserscheinungen zu beobachten.

Die bei alpinen Quarzkristallen charakteristischen Suturen stehen mit einer Baueigentümlichkeit in Zusammenhang. Es hat sich zeigen lassen, daß sie Grenzlinien von lamellenartigen Bereichen darstellen, die in ihrer gegenseitigen Orientierung um einige Grade voneinander abweichen. Und zwar läßt sich Drehung der *c*-Achse und um die *c*-Achse beobachten (S. 12). An Abdrucken von Prismenflächen bestimmte TSCHERMAK durch zahlreiche Messungen goniometrisch den Wert der kleinsten Abweichung zu  $3'20''$ ; es betrifft dies die Drehung um die *c*-Achse. Die Drehung der *c*-Achse, die sich in Schnitten parallel der Prismenzone im polarisierten Licht bestimmen läßt, liegt zwischen  $1^\circ$  und  $3^\circ$ . Die einzelnen Bereiche, die sich durch die Suturen abzeichnen, sind von sehr unterschiedlicher Breite: unter 1 mm bis über 20 mm.

Es ist klar, daß sich diese Unterschiede in der optischen Orientierung von Bereichen innerhalb eines Quarzkristalls in der Durchsicht durch polierte Basisplatten durch Unterschiede in der Lichtbrechung bemerkbar machen müssen, es sind dies die Schlieren, auf die bereits mehrfach hingewiesen worden ist.

Wir haben keinen Grund zur Annahme, daß die Schlieren bei Quarzplatten, außer mit der nachweisbaren Abweichung in der Orientierung der lamellenartigen Bereiche, auch mit Einlagerung von Fremdschubstanz in Zusammenhang gebracht werden muß. Daher können wir aus der Beobachtung von Schlieren in Quarzplatten zunächst nur auf Abweichung der Orientierung von Teilbereichen, auf einen polylamellaren Bau, schließen.

Die Schlierenmethode stellt also eine empfindliche Methode zur Prüfung auf Baufehler dar: LAEMMLEIN (1936 und 1937) bezeichnet sie geradezu als die empfindlichste Methode, um Wachstumsabweichungen in Quarzplatten festzustellen. Er stützt sich dabei auf Beobachtungen an Quarzkristallen aus der Gegend von Sura-Iz, im subarktischen Ural, die sich offenbar sehr ähnlich wie die alpinen verhalten. LAEMMLEIN erhielt bei LAUE-Aufnahmen von Quarz mit Schlieren völlig normale, ungestörte Bilder; daraus folgert er, daß die Schlierenmethode empfindlicher ist, als die Röntgenmethode. Sicher scheint allerdings nur, daß die durch Suturen kenntlichen Lamellen so schmal sein können, daß sie auf den Prismenflächen nicht ohne weiteres in Erscheinung treten; durch die Beobachtung der Schlieren lassen sich feinere Bauabweichungen extrapolieren.

In gewissem Sinn kann man daraus auf einen Übergang zwischen dem grobwahrnehmbaren polylamellaren Bau und der Mosaikstruktur schließen. Diese Verknüpfung ist jedoch nicht streng gültig; es ist jedenfalls nicht zwingend, auf submikroskopische Störung zu schließen, weil eine sichtbare festgestellt werden konnte.

Man weiß heute, daß natürliche Kristalle im allgemeinen Mosaikstruktur aufweisen: der Kristall ist nicht einheitlich, sondern in eine große Anzahl von Blöckchen unterteilt, deren Dimensionen in der Größenordnung  $10^{-5}$  cm liegen. Die Anordnung dieser Blöckchen kann Ungleichförmigkeiten aufweisen: Abweichungen von einigen Bogensekunden bis Bogenminuten. Diese Abweichungen können bei der Röntgenuntersuchung festgestellt werden. Der Mosaikbau bedingt Unterschiede in der Intensität der Reflektion: es treten Auslöschungserscheinungen und Punktverdoppelung auf.

Nur Störungen, die den Feinbau betreffen, fallen unter den Begriff Mosaikbau. Als obere Grenze der Blöckchengröße bei Mosaikstruktur wird  $500 \text{ \AA}$  angegeben (HAROLD E. BUCKLEY, 1934).

Zweigstruktur (Lineage structure) besteht in einer inneren Uneinheitlichkeit von Kristallen.



In größeren Dimensionen stellt sie eine Analogie zur Mosaikstruktur scheinbar vollkommener Kristalle dar. Den Blöckchen der Mosaikstruktur entsprechen die Zweige (lineage); allerdings bezeichnet **BUERGER** (1934) die parkettartige Felderung auf bestimmten Querschnitten als Mosaik, so daß die Abgrenzung in den Bezeichnungen unklar wird.

Die Untersuchungen von **BUERGER** haben hauptsächlich Bezug auf Einkristalle von Zn und Cd. Aus der Schmelze entstehen zuerst dendritische Einkristalle; beim Weiterwachsen kristallisiert das verbleibende Metall im Skelettrahmen und es kommt zur Bildung eines festen Kornes. Diese Baueigentümlichkeit tritt bei künstlichen Einkristallen ebenso in Erscheinung wie bei polykristallinem Material. **BUERGER** gibt eine photographische Abbildung eines Rauchquarzes vom Gotthard (Abb. 12 in seiner Arbeit), die deutliche Suturen zeigt. Er beobachtete, daß an manchen Stellen die Unterschiede der Zweige, dh. die Suturen, verschwinden; er bezeichnet das als Vereinigung der Zweige im Hauptkristall (parent crystal).

Die Zweigstruktur wird auch als eine blockähnliche Struktur bezeichnet (block-like structure). Man darf jedoch nicht die Gitterstörung des Mosaikbaus durch grob wahrnehmbare Baufehler, wie die Zweigstruktur und ähnliche Erscheinungen, erklären; eher scheint es zulässig, umgekehrt die grob wahrnehmbaren Baufehler auf Gitterstörungen zurückzuführen.

Innerhalb der kohärenten Blöcke der Unterteile der Mosaikstruktur kann die Struktur völlig einheitlich sein. Es können aber auch in den einzelnen Blöckchen noch Abweichungen auftreten.

Abgesehen von der möglichen Einlagerung von Fremdatomen können Abweichungen in bezug auf Zahl und Anordnung der in der Einheitszelle auftretenden Atome vorkommen. Die Abweichungen vom Idealkristall sind groß genug, um die Röntgeninterferenzen nach Lage und Intensität deutlich zu beeinflussen, erstere bis zu Beträgen bis zu 0,1 %, letztere in noch wesentlich größerem Umfang. Durch Röntgenuntersuchung konnten denn auch verschiedene Arten von Baufehlern nachgewiesen werden.

Schwankungen der Gitterkonstanten in ein und demselben Kristall können durch elastische Verzerrungen des Gitters verursacht sein. Schon die Bearbeitung einer Kristallplatte kann die Intensität der Röntgeninterferenzen beeinflussen. Außer durch Oberflächenbearbeitung lassen sich meßbare Gitterverformungen auch durch Ätzung oder durch Biegebeanspruchung während der Aufnahme erreichen. Durch den Schleifvorgang werden nach **E. I. ARMSTRONG** (1946) Abweichungen im Ausmaß von 3—6° hervorgerufen.

Es war von besonderem Interesse, mit Hilfe von Röntgenuntersuchung zu prüfen, wie sich der morphologisch, goniometrisch und optisch bei alpinen Quarzkristallen beobachtete polylamellare Bau in der Struktur ausdrückt.

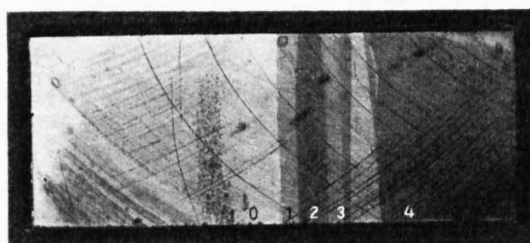
Zu diesem Zweck wurden eine Anzahl **LAUE**-Aufnahmen von Basisplatten ausgeführt, ferner **LAUE**- und Rückstrahlaufnahmen von X- und Y-Plättchen. Die X- und Y-Plättchen waren vorgängig in polarisiertem Licht 1:1 photographiert worden (Abb. 70, 71). Dadurch wurden die Grenzen verschiedener Bereiche im Bild festgehalten; innerhalb dieser Bereiche wurden sukzessive Röntgenaufnahmen gemacht (Abb. 72).

Während die optische Untersuchung im polarisierten Licht bei X- und Y-Plättchen eine Verkantung der c-Achse angrenzender Lamellen von bis zu 3° hatte erkennen lassen, hat die Röntgenuntersuchung eine Drehung der c-Achse in ungefähr demselben Winkelwert aufgezeigt, also mehr oder weniger senkrecht zu der optisch wahrgenommenen Drehung. Optisch ist in X- und Y-Schnitten eine Drehung um die c-Achse nicht feststellbar und auch nicht auszuschließen. Die Methoden ergänzen sich daher. Goniometrisch ist die Drehung um die c-Achse schon von **TSCHERMAK** (1894) bestimmt worden.

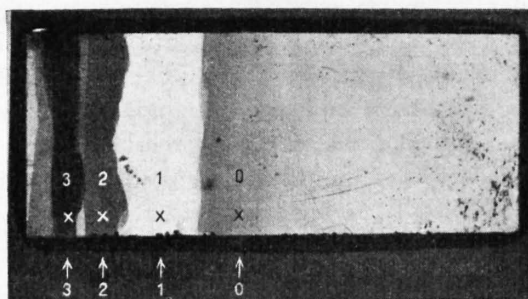
Die **LAUE**-Aufnahmen ergaben keine Anhaltspunkte für Uneinheitlichkeit innerhalb der einzelnen Lamellen.

Während bei willkürlich gewählter Lage **LAUE**-Aufnahme von alpinem Quarz Punktverdoppelung und Linienverbreiterung aufweisen, besteht bei den untersuchten Platten innerhalb der einzelnen aneinandergrenzenden Lamellen keine Punktverdoppelung.

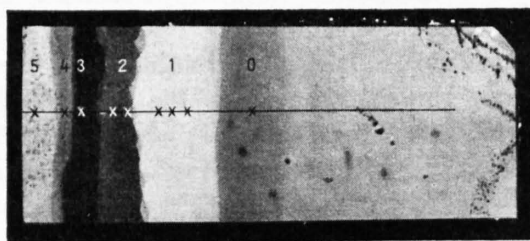
Die Lamellen grenzen in den zur Untersuchung gelangten X- und Y-Schnitten nicht scharf aneinander, sondern sie überlagern sich keilförmig. Man erkennt dies leicht aus den Interferenzfarben. In der Berührungszone, wo sich die Lamellen mehr oder weniger überlagern, ergaben die LAUE-Aufnahmen Punktverdoppelung (E. BRANDENBERGER, 1945, S. 140, Abb. 80).



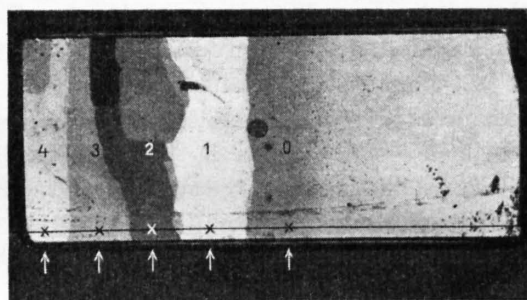
70



71/1



71/2



71/3

Abb. 70. **X-Plättchen** in polarisiertem Licht, mit eingezeichneten Stellen (0, 1, 2, 3, 4) von Röntgenuntersuchung. R-Quarz, Fellital. Vergrößerung 2:1.

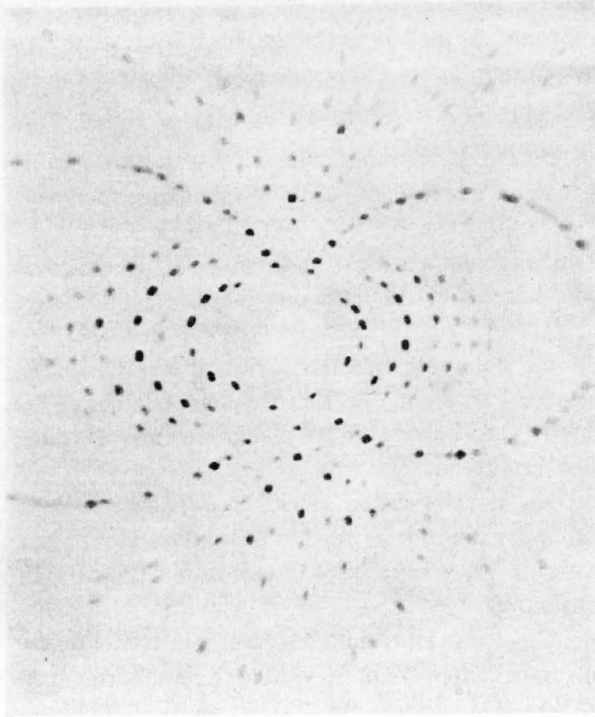
Abb. 71. **Y-Plättchen** in polarisiertem Licht, mit eingezeichneten Stellen (1, 2, 3) von Röntgenuntersuchung. L-Quarz, Gotthardtunnel. Vergrößerung 2:1.

Es spricht dies offenbar dafür, daß die Punktverdoppelung, die eine bei alpinen Quarzkristallen geradezu charakteristische Erscheinung ist, mit dem bei alpinen Quarzen ebenfalls sehr häufigen grob-wahrnehmbaren lamellaren Bau in Zusammenhang steht.

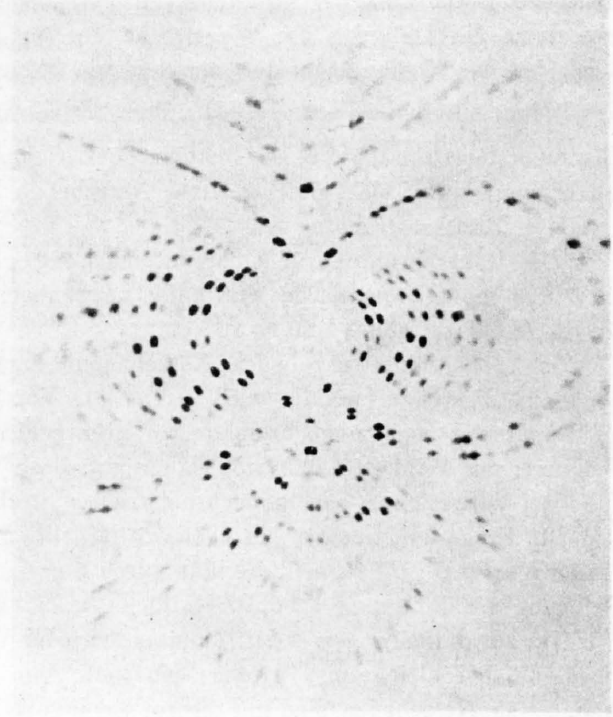
Auch wenn morphologisch keine Anzeichen für uneinheitlichen Bau festgestellt wurde, kann aus dem Auftreten von Punktverdoppelung in LAUE-Aufnahmen auf Unregelmäßigkeiten im Bau geschlossen werden. Es ist naheliegend, in erster Linie an den polylamellaren Bau zu denken: Die Lamellen können so fein sein, daß sie morphologisch nicht in Erscheinung treten.

**B. Bestimmung der Orientierung.** Zwei Aufgaben fallen hierher: 1. Festlegung der Orientierung in Rohquarzstücken. Da Quarzkristalle mit erkennbaren kristallographischen Bezugsflächen immer seltener werden, muß auf Bruchstücke und Gerölle zurückgegriffen werden. Die Festlegung der Hauptachse kann mit optischen Methoden erfolgen. Zur Bestimmung der ungefähren Lage der X-Achse ist vielfach Ätzung das geeignete Verfahren; genauer und bei Serienuntersuchung mit geeigneten Einrichtungen auch bequem und rasch, läßt sich die X-Achsenrichtung durch Röntgenmethoden feststellen; 2. Bestimmung und Kontrolle von Schnittlage von Präparaten.

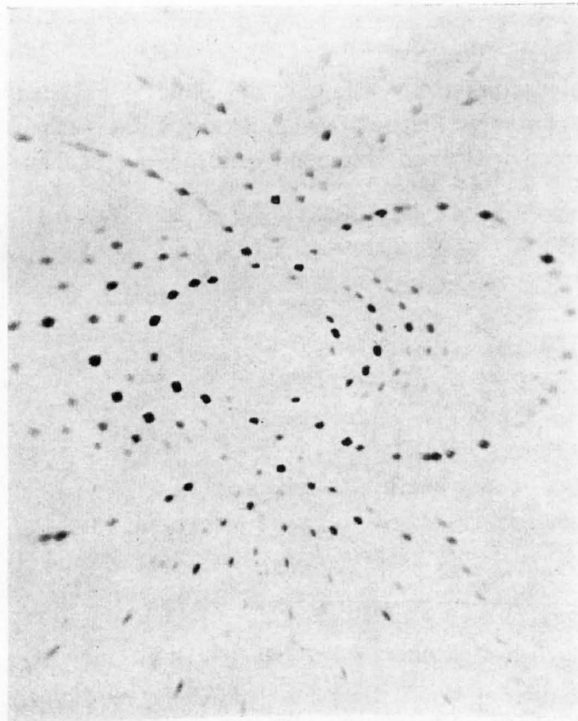
Röntgen-Untersuchungsmethoden haben ganz wesentlich dazu beigetragen, daß sich die Erzeugung von Quarzpräparaten in der letzten Zeit zu einer Massenproduktion entwickelt hat. Besonders in den U.S.A. ist in dieser Hinsicht intensiv gearbeitet worden; es sind dort eine Reihe von Hilfsgeräten entwickelt worden (vgl. zB. WILLIAM PARRISH und S. G. GORDON, 1946), die sich besonders zur Bestimmung der Orientierung von Quarzplättchen eignen.



72/1



72/2



72/3

Abb. 72 1, 2, 3. **Röntgenaufnahmen** von verschiedenen Bereichen in Y-Plättchen. L-Quarz, Gotthardtunnel. Vgl. Abb. 71 2.

- 1 Stelle der Aufnahme gekennzeichnet durch das mittlere der drei Kreuzchen in Bereich 1 auf Abb. 71 2.
- 2 Stelle der Aufnahme: Kreuzchen an der Grenze der Bereiche 1 und 2 auf Abb. 71 2.
- 3 Stelle der Aufnahme: Kreuzchen in Bereich 2 auf Abb. 71 2.

Abb. 72 1 und 3 lassen geringfügige Lageabweichung erkennen. Bei Abb. 72 2 sehr deutlich Punktverdoppelung, durch Überlagerung von aneinandergrenzenden Bereichen.

Bei beiden Aufgaben gilt, daß für Massenerzeugung und rasches Arbeiten die Orientierung von Quarzpräparaten mittels Röntgenstrahlen nach der Filmmethode, oder auch mit fluoreszierenden Schirmen, ungeeignet ist: diese Verfahren sind entweder zeitraubend oder sie setzen einen verdunkelten Raum voraus. Als zweckmäßig erwies sich hingegen Messung der maximalen Reflektion mit der Ionisationskammer. Es ist dabei nicht erforderlich, eine exakte Messung vorzunehmen; eine relative Messung der maximalen Reflektion ge-

nügt. Die ungefähre Orientierung des Präparates muß bekannt sein, zB. durch Ätzmethode. Es können dann durch Messung der Abweichung des Intensitätsmaximums Bestimmungen auf  $\pm 1,5'$  ausgeführt werden.

Die Röntgenuntersuchung beruht darauf, daß Röntgenstrahlen Wellenlängen von der gleichen Größenordnung besitzen wie die Abstände der Netzebenen im Kristallgitter. Wenn ein paralleles Bündel von Röntgenstrahlen auf eine Netzebene gerichtet wird, kommt es zu Reflektion. Bei einem



kritischen Einfallswinkel  $\theta$  kommt es zu Verstärkung durch Interferenz. Es wird dies dann der Fall sein, wenn die Differenz der Wegstrecke der auf die Atome A und B auffallenden Röntgenstrahlen gleich ist der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung oder eines ganzen Vielfachen davon. Es gilt dann  $\sin \theta = \frac{NB}{R} = \frac{MB}{R}$ ; bei dem kritischen Winkel  $\theta$  ist  $NB + MB = \lambda$  und  $NB = MB = \frac{1}{2} \lambda$ . Allgemein folgt daraus die als BRAGG'sche Gleichung bekannte Beziehung  $2 R \sin \theta = n \lambda$ , wobei R der Abstand unter sich gleichwertiger Netzebenen hkl, n eine ganze Zahl,  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ist.

Bei Röntgenröhren für Quarzuntersuchung wird im allgemeinen Cu-Anode mit entsprechendem Filter für monochromatische Strahlung verwendet; man hat dabei die charakteristische Wellenlänge für  $K\alpha$ -Strahlung von  $1.539 \times 10^{-8}$  cm.

R ist bei einer gegebenen Netzebenenbezugsrichtung bekannt; für Reflektion erster Ordnung, die am häufigsten verwendet wird, ist  $n = 1$ . Von den vier Variablen der BRAGG'schen Gleichung ist bei Benutzung von monochromatischer Röntgenstrahlung von bekannter Wellenlänge nur  $\theta$  nicht bestimmt; der Winkel  $\theta$  läßt sich daher auf diese Weise ermitteln.

Bei Verwendung von monochromatischer Strahlung ist die Reflektion selektiv: es wird nur dann an der in Frage kommenden Netzebene zu Reflektion kommen, wenn der Winkel  $\theta$  bestimmte Werte hat. Diesen Werten  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  usw., die man durch Einsetzen von  $n = 1, n = 2, n = 3$  usw. in die BRAGG'sche Gleichung erhält, entsprechen Reflektionen 1., 2., 3. Ordnung.

Da  $\sin \theta$  kleiner als 1 ist, kann es bei jeder Wellenlänge nur eine endliche Zahl von Reflektionen geben, die bei kleinerem  $\lambda$  größer sein muß. Von der unendlichen Zahl in einem Kristallgitter vorkommenden Netzebenen sind nur die zur Erzeugung von Interferenzen mit Strahlung von Wellenlänge  $\lambda$  geeignet, bei denen der Abstand  $R_{hkl}$  zwischen unter sich gleichwertigen Netzebenen größer als  $\frac{1}{2} \lambda$  ist.

Die Netzebenen bilden mit den kristallographischen Achsen bestimmte Winkel. Die Indizes, die meistens zur Kennzeichnung der Ebenenlage verwendet werden, stellen bekanntlich die reziproken Werte der Schnittpunkte der Ebenen mit dem Achsensystem dar.

Für eine bestimmte Strahlungsart sind die Reflektionswinkel 1. Ordnung, bei einer gegebenen Kristallart, für die verschiedenen Netzebenen bestimmte charakteristische Werte, die sog. BRAGG'schen Winkel. Für Quarz sind die BRAGG'schen Winkel einiger wichtiger Bezugsflächen hier angegeben.

		Indizes	ZZ'	BRAGG'scher Winkel $\theta$ , für $n = 1$ bei Cu $K\alpha$ Strahlung 1.54 Å
Basisfläche	c	(0001)	90°	25° 21'
		(1013)	67° 3'	27° 40'
		(2023)	49° 46'	34° 7'
		(2022)		27° 28'
Pos. Rhomboeder	r	(1011)	38° 13'	13° 18'
Neg. Rhomboeder	z	(0111)	38° 13'	13° 18'
Prisma II	a	(1120)	0°	18° 18'
Prisma I	m	(1010)	0°	10° 26'

Die Reflektionsstellung, auf die der Röntgenstrahlen-Kollektor einzustellen ist, muß mit der Einfallrichtung den Winkel  $180^\circ - 2\theta$  bilden. Man kann daher den Winkel zwischen der Netzebene, die als Bezugsfläche verwendet wurde, und der Oberfläche des untersuchten Quarzplättchens messen.

Wenn beispielsweise AT die gewünschte Schnittlage ist, stellt z (0111), die geeignete Bezugsebene dar. AT bildet mit der optischen Achse den Winkel von  $35^\circ 15'$ ; z den Winkel von  $38^\circ 13'$ . AT bildet somit mit z einen Winkel von  $-2^\circ 58'$ . Da man auf diese Weise nicht unterscheiden kann zwischen einer mit  $-2^\circ 58'$  ( $ZZ' = 35^\circ 15'$ ) und einer mit  $+2^\circ 58'$  (wobei  $ZZ' = 41^\circ 11'$ ) von z abweichenden Schnittlage, ist es wesentlich, die Richtung der Abweichung vom Röntgenapparat auf die Säge richtig zu übertragen (vgl. zB. WILLIAM PARRISH und S. G. GORDON, 1945, 2). Selbstverständlich darf auch r nicht mit z verwechselt werden; hierbei leistet die Ätzmethode gute Dienste.

Die zZ. in der Schwingquarzindustrie gebräuchlichsten röntgenographischen Prüfgeräte sind im wesentlichen folgendermaßen eingerichtet. Die Röntgenröhre ist auf dem Gehäuse mit dem Hochspannungsgenerator und der Schalteinrichtung angebracht. Der Hochspannungsschalter betätigt vielfach automatisch die Schaltung der Heizfäden der Röhre, etwa 1 Sekunde nach Einschaltung, mit einem Zeitrelais. Die Kühlung erfolgt meist mit Luftventilation, ohne Wasser; es ist ohne weiteres Dauerbetrieb möglich. Durch zwei Öffnungen im Schutzgehäuse der Röhre können Röntgenstrahlen auf die zwei Seiten des Gerätes hindurchgelassen werden. Auf beiden Seiten ist je ein Goniometer mit den nötigen Einstellvorrichtungen angebracht, ferner je ein Geiger-Müller-Zählrohr mit Verstärker und Milliampere-Meßgerät.

Die Messung wird in der Praxis so ausgeführt, daß das Zählrohr in die Einstellung gebracht wird, die der maximalen Reflektion der als Bezugsfläche verwendeten Netzebene entspricht, und das Quarzpräparat auf dem Goniometer so lange rotiert wird, bis das Zählrohr maximale Röntgenreflektion anzeigt. Auf der Skala des Goniometers wird dann der Winkelwert der Fehlorientierung direkt abgelesen. Die Bestimmung beansprucht bei Serienuntersuchung sehr wenig Zeit.

Der auf der Skala des Goniometers abgelesene Winkel wird auf den durch Eichung mit einem bekannten, genau geschnittenen Präparat erhaltenen Wert bezogen; es ist günstig, zum Aufstellen und zur Eichung der Apparatur dicke Präparate (etwa 3 mm), die parallel Bezugsgegebenen geschnitten sind, zu verwenden.

Bei einem früher gebräuchlichen Kollektor wurde ein Zählrohr mit Luft in Verbindung mit einem Wechselstromverstärker verwendet. Jetzt wird meistens die mit Gas gefüllte Ionisationsröhre, die sog. Geiger-Müller-Röhre, verwendet, und zwar in Verbindung mit entsprechendem Verstärker und 0—1 Milliampereometer. Man erhält damit empfindliche und genaue Ergebnisse. Die Geiger-Müller-Röhre besteht wesentlich aus einem Messingzylinder, der eine Wolframdraht-Elektrode umgibt, die an einem Ende gefaßt ist. Die Röhre wird im allgemeinen mit Argon gefüllt, mit einem Druck zwischen 3 und 20 mm Hg. Wenn zwischen dem Zylinder und der Drahtelektrode eine hohe Potentialdifferenz gelegt ist, entsteht beim Auffallen von Röntgenstrahlen auf Ar-Atome durch Zusammenprall mit andern Gasatomen sekundäre Ionisation und es werden relativ starke Ströme erhalten, die mit einem Milliampereometer gemessen werden können.

Diese Art der Untersuchung ist bisher bei alpinen Quarzkristallen nicht zur Anwendung gelangt. Sie setzt eine gewisse instrumentelle Einrichtung voraus. Andererseits ist sie zweifellos erheblich leistungsfähiger als die Untersuchung nach einer Filmmethode. Für die Massenerzeugung von Schwingquarzen war sie von entscheidender Bedeutung. Bei Serienuntersuchung können damit rasch und ohne langwierige Berechnungen exakte Ergebnisse erhalten werden.

## IV. Ergebnisse.

Durch die Untersuchung einer größeren Zahl von Quarzkristallen von alpinen Zerrklüften haben wir einen Überblick über die Verwendbarkeit für piezoelektrische Zwecke erhalten. Gleichzeitig wurden Baueigentümlichkeiten alpiner Quarzkristalle festgestellt, die unabhängig von einer technischen Fragestellung von Interesse sind. Diese Feststellungen sind zum größten Teil nicht neu. Ich habe verschiedentlich auf entsprechende alte, zT. sehr alte und in Vergessenheit geratene Beobachtungen hingewiesen, wollte aber doch eine eingehendere Beschreibung von Suturen, Schlieren, anomalen Doppelbrechungserscheinungen, Punktverdoppelung bei LAUE-Aufnahmen nicht unterlassen. Einmal, weil erst die Verknüpfung von Beobachtungen dieser verschiedenen Erscheinungen ein klares Bild des zusammengesetzten Baues der alpinen Quarzkristalle ergibt. Ferner auch, weil bis in die neueste Zeit, in kurzen Mitteilungen wie auch in Übersichtsdarstellungen, häufig eine den Beobachtungstatsachen nicht entsprechende Interpretation dieser Erscheinungen zu finden ist.

Die Ergebnisse sollen daher in zwei Abschnitte gegliedert werden:

- a) Verwendbarkeit,
- b) Beobachtungen über Baueigentümlichkeiten.

Die physikalische Prüfung von alpinen Schwingquarzen, die auf Grund der mineralogischen Untersuchung bereitgestellt worden waren, erfolgte anfänglich im Institut für Schwachstromtechnik an der E.T.H.; später wurden die Präparate direkt der Technik zugeführt. F. LOCHER hat eine vorläufige Darstellung der durch die physikalische Prüfung erzielten Ergebnisse veröffentlicht (C. FRIEDLAENDER und F. LOCHER, 1945); eine eingehendere Untersuchung wurde von R. HEDINGER (1948) durchgeführt.

#### a) Verwendbarkeit.

Im Gegensatz zu der verbreiteten Auffassung, daß alpine Quarzkristalle für piezoelektrische Verwendung nicht verwendbar seien, hat sich erwiesen, daß sorgfältig ausgewählte Bereiche aus alpinen Quarzkristallen durchaus verwendbar sind. Dieses prinzipielle Ergebnis ist in zwei vorläufigen Mitteilungen bereits veröffentlicht worden (C. FRIEDLAENDER, 1944, 2; C. FRIEDLAENDER und F. LOCHER, 1945). Sowohl für Untersuchungszwecke wie auch für technische Verwendung konnten aus alpinen Quarzkristallen Druck- und Schwingquarze hergestellt werden, die sich im großen und ganzen als gut brauchbar erwiesen.

Die Eigenschaften des alpinen Rohmaterials bedingen gewisse Einschränkungen. Einmal, was die Größe der Präparate betrifft. Es gilt dies übrigens auch für Quarzkristalle von anderer Herkunft: große, einheitliche Quarzpräparate sind überall schwer zu beschaffen. Aus alpinem Material konnten immerhin X-Zylinder und Prismen von bis zu 3 cm Durchmesser, bzw. Kantenlänge angefertigt werden, die bei Ultraschallversuchen gute Ergebnisse zeigten. Die Bereitstellung von Material für die Anfertigung von X-Platten mit  $Y = 60$  mm bereitet andererseits schon erhebliche Schwierigkeiten. Neben der Größe der Rohquarzstücke, die nach Berücksichtigung von Rissen und Einschlüssen für die Anfertigung von Präparaten in Frage kommen, ist dabei vor allem der Verlauf der Verzwillingung maßgeblich.

Eine weitere Einschränkung stellt die unzureichende Menge der zur Verfügung stehenden Kristalle dar. Es handelt sich bei den alpinen Zerrklüftvorkommen nicht um einen regelmäßigen Abbau einer abschätzbaren Lagerstätte, sondern um mehr oder weniger zufällige, unregelmäßige Funde. Es ist nicht leicht, die jährliche Fundmenge von Quarzkristallen in der Schweiz einigermaßen zutreffend zu schätzen. Praktisch kommen nur die Funde der Strahler in Betracht. Manche Strahler bringen aber Quarzkristalle, die in ihrer Kristallform oder Vergesellschaftung uninteressant erscheinen, nicht, oder nicht annähernd vollständig zu Tal, um sich Transportmühe zu ersparen. Aber selbst wenn man diese Quarzkristallmengen berücksichtigt, auf die im Bedarfsfall gegebenenfalls zurückgegriffen werden kann, liegt die jährlich anfallende Menge an Quarzkristallen in der Schweiz schätzungsweise z.Z. nur 1000—2000 kg.

Eine weitere Einschränkung ist prinzipieller Art: die präzise Orientierung von Quarzpräparaten kann beim alpinen Quarz durch den polylamellaren Bau erschwert werden. Die Festlegung genauer Bezugsrichtungen und damit eine präzise Orientierung der Präparate kann illusorisch werden, wenn aneinandergrenzende Lamellen von erheblicher Breite Lageunterschiede von einigen Grad gegeneinander aufweisen. Diese Schwierigkeit wird sich nicht bei allen Schnittlagen und Frequenzen gleich stark bemerkbar machen. Bei gewöhnlichen X-Platten von 100 kHz scheint auch ausgesprochene Lamellierung keinen merklich störenden Einfluß zu haben.

Abschätzung des verwendbaren Anteils. Im allgemeinen ist bei den alpinen Quarzkristallen ein erheblicher Anteil wegen Rissen, Einschlüssen, Verzwillingung usw. nicht verwendbar. Keine zwei Kristalle sind untereinander völlig gleich. Eine Abschätzung des verwendbaren Anteils wird daher nur als Mittelwert ein gewisses Interesse haben, nicht aber im einzelnen Gültigkeit beanspruchen können. Der verwendbare Anteil ist an sich durch die Differenz Quarzkristall minus nicht verwendbarer Anteil bestimmt; praktisch von Bedeutung ist jedoch die Ausnützung des Materials. Die Ausnützung hängt weitgehend von der Art (dh. im besondern Orientierung, Form und Dimension) der gewünschten Präparate ab; ferner sind dabei Anlage der Orientierungsschnitte sowie Einteilung des verwendbaren Anteils — subjektive Faktoren —, sowie Dicke der verwendeten Sägeblätter usw. — instrumentelle Faktoren — maßgeblich. Wenn Präparate von verschiedener Orientierung und mit verschiedenen Dimensionen angefertigt werden, läßt sich eine bessere Ausnützung des Materials



erwarten, als wenn ausschließlich Präparate ein und derselben Orientierung und mit gleichen Dimensionen verlangt werden. Zahlenmäßige Angaben über den Anteil des Gewichts der Präparate zum Gewicht der verwendeten Quarzkristalle geben nur angenähert ein zutreffendes Bild des Ausnützungsanteils; die Statistik wird um so zuverlässiger, je größer das verarbeitete Untersuchungsmaterial ist. Der ermittelte Ausnützungsanteil ist jedenfalls nur als untere Grenze des verwendbaren Anteils anzusehen.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die aus einer Anzahl alpiner Quarzkristalle hergestellten Präparate. Es wird darin ein Ausnützungsanteil von 0,285 % ermittelt. Dieser Wert hat nur vergleichsweise Interesse; besonders die den einzelnen Gebieten entsprechenden Zahlen können, wegen der schmalen Beobachtungsgrundlage, nur mit allem Vorbehalt gegeben werden. Bei brasilianischen Quarzen ist der Ausnützungsanteil offenbar höher als bei alpinen Quarzen. Jedoch fallen auch bei brasilianischen Quarzen nach GORDON (1945, S. 228) mehr als 95 % als unbrauchbar ab, bzw. werden bei der Verarbeitung zerstört, so daß die fertigen Schwingquarze weniger als 1 % des ursprünglichen Quarzkristalls ausmachen können. Übersicht über die Herkunft der verwendeten Quarzkristalle und der daraus hergestellten Präparate (Anzahl, Gewicht und %):

Tabelle 5.

Gebiet	Quarzkristalle				Präparate		
	Anzahl	%	Gewicht	%	Anzahl	Gewicht	%
1	23	13	18 380 g	16	34	37 g	11
2	1	2	120 g	1	—	—	—
3	32	18	29 910 g	25	34	40 g	12
4	38	21	24 710 g	20	142	158 g	47
6	55	31	29 310 g	25	51	69 g	20
7	8	5	10 710 g	9	20	20 g	6
AR	14	8	4 180 g	4	7	12 g	3
H	3	2	60 g				
P	1		300 g		4	2 g	1
	175	100	117 680 g	100	292	338 g	100

Die Gebietsbezeichnungen sind dabei:

1 Maderanertal, 2 Guttannen—Goppenstein, 3 Fellital—Giuf, 4 Göscheneralp—Grimsel, 6 Tavetsch—Oberrheintal, 7 Gotthard—Greina, AR Aiguilles-Rouges-Massiv, H Helvetische Kalkalpen, P Binnental. Gewicht Präparate / Gewicht Quarzkristalle 0,285 %.

Bei der Einteilung in Fundortgruppen bin ich der Gruppierung gefolgt, die im Mineralienbuch (P. NIGGLI, J. KOENIGSBERGER, R. L. PARKER, 1940, S. 116 ff.) gegeben wird.

Von Bedeutung waren lediglich Quarzvorkommen im Aarmassiv und im Gotthardmassiv. Funde in den nördlichen Kalkalpen, im Gebiet des Penninikums sowie im Gebiet des Aiguilles—Rouges-Massivs treten mengenmäßig durchaus zurück.

Die Gebiete im Aar- und Gotthardmassiv (mit 1—7 bezeichnet) lassen sich folgendermaßen kurz umschreiben:

1. nördliche Schieferzone des Aarmassivs, östliche Hälfte: Maderanertal und das unmittelbar südlich davon gelegene Gebiet zwischen Reußtal und dem oberen Val Rusein;
2. nördliche Schieferzone des Aarmassivs, westliche Hälfte: von Guttannen bis Goppenstein, also das Gebiet westlich vom Reußtal, vom Meiental bis ins Lötschental;
3. zentrale Granitzone des Aarmassivs, östliche Hälfte: Fellital—Giuf-Gebiet;
4. zentrale Granitzone des Aarmassivs, westliche Hälfte: Göscheneralp, Grimsel;
5. Grenzgebiet der Aar- und Gotthardmassive, westliche Hälfte: Oberwallis und Urserental;
6. Grenzgebiet der Aar- und Gotthardmassive, östliche Hälfte: Tavetsch und Vorderrheintal;
7. Granit-, Gneis- und Schiefergebiete des Gotthardmassivs: zentrale und östliche Teile des Gotthardmassivs, zwischen Gotthardpaß und La Greina.

Von den zur Untersuchung und Verwendung gelangten alpinen Quarzkristallen stammt der weitaus größte Teil aus diesen Gebieten. Bezogen auf die Anzahl der Kristalle nach Tabelle 6 sind es 90 %, gewichtsmäßig ist der Anteil noch größer.

Nach der Größe der Kristalle geordnet zeigten sich in den Gebieten erhebliche Unterschiede, wie sich aus Tabelle 6 erkennen läßt:

Tabelle 6.

Gebiet	1	3	4	6	7	AR
Größe der Kristalle	%	%	%	%	%	%
1. über 1 kg	30	6	25	17	45	—
2. 400—1000 g	26	62	17	17	33	23
3. 100— 400 g	26	32	46	53	22	62
4. unter 100 g	18	—	12	13	—	15

Die Größenverteilung gestattet an sich offensichtlich nicht, die Verwendbarkeit zu beurteilen. Wenn die für die Einteilung der Quarzkristalle verwendeten Eigenschaften statistisch verarbeitet werden, ergibt sich zwar ein besserer Überblick, aber keine Charakterisierung, die der Verwendbarkeit der Quarzkristalle entspricht. Die Einteilung ist nur in dem Sinn brauchbar, daß sie eine negative Auswahl gestattet: durch die Kennzeichnung von Größe, Rissen, Trübungen und Einschlüssen sowie Habitus kann nicht brauchbares Material leicht ausgeschaltet werden. Dabei können die in der Einteilung verwendeten Kennzeichen nützlich sein: ist die Summe der Kennzeichen größer als 8, so muß der Kristall als nicht verwendbar angesehen werden.

A. Größe der Kristalle	B. Risse, Trübung, Einschlüsse	C. Habitus
über 1 kg    1	nicht wahrnehmbar	0 trigonal (+ Gwendel), Verzwillingung nicht feststellbar
400—1000 g    2	untergeordnet, gut abgegrenzt	1
100— 400 g    3	verbreitet, gut abgegrenzt	2 do. feststellbar
unter 100 g    4	untergeordnet, ungünstig verteilt	3 hexagonal
	verbreitet im ganzen Kristall	4 Bruchstücke ohne krist. Begrenzung

Diese Einteilung ist künstlich; es ist eine willkürliche Klassifikation. Die Abgrenzung nach der Größe der Kristalle — A — könnte sehr wohl anders vorgenommen werden; in bezug auf die andern Erscheinungsformen — Risse, Trübung, Einschlüsse und Habitus, die unter B und C erfaßt werden — sind die Abgrenzungen notwendig subjektiv und unscharf.

Trotzdem kann diese Einteilung bei einer ersten Gruppierung der Quarzkristalle gute Dienste leisten. Daß auch bei Quarzkristallen, die entsprechend dieser Einteilung in die gleiche Gruppe fallen, der verwendbare Anteil sehr unterschiedlich sein kann, ist nicht als Hinweis dafür anzusehen, daß die Einteilung an sich unzweckmäßig ist. Es sagt dies nur aus, daß die Verwendbarkeit noch von weiteren Eigenschaften beeinflusst wird. In erster Linie ist dabei an den räumlichen Verlauf der Dauphiné-Verzwillingung zu denken. Für die erste Einteilung des Materials kann aber der Verlauf der Dauphiné-Verzwillingung nicht herangezogen werden, da er sich im allgemeinen ohne Ätzuntersuchung auch nicht annähernd mit Sicherheit angeben läßt.

Der Drehungssinn der Quarzkristalle hat offenbar keinen nachweisbaren Einfluß auf die prinzipielle Verwendbarkeit. Unabhängig von der Frage der Verwendbarkeit wurden die Quarzbestände von verschiedenen schweizerischen mineralogischen Sammlungen auf die Häufigkeit des Auftretens von R- und L-Quarz durchgesehen. Gleichzeitig wurde auch die Häufigkeit von grob-wahrnehmbaren Suturen sowie die morphologisch, bzw. durch natürliche Ätzung erkennbare Verzwillingung erfaßt.

Tabelle 7.

Ort	Anzahl	Suturen	Verzwilligung davon durch Ätzung		R	L
Zürich . . .	859	575	661	380	296	311
Basel . . .	403	296	207	126	138	134
Bern MPI . .	226	193	144	105	70	79
Bern Mus. . .	483	308	266	220	95	86
Lausanne . .	118	86	67	56	21	34
Genf . . .	120	74	64	41	38	40
Fribourg . .	377	207	220	156	88	91
Disentis . .	127	64	91	88	6	5
Ingenbohl . .	380	269	229	138	140	136
St-Maurice . .	8	6	4	2	2	1
	3101	2078	1953	1312	894	917

Ergebnis der Auszählung von Quarzkristallen in den Sammlungen von Zürich, Basel, Bern, Lausanne, Genf, Fribourg, Disentis, Ingenbohl und St-Maurice.

Von den ausgezählten Quarzkristallen zeigen 67 % mehr oder weniger deutlich Suturen; 60 % lassen ohne weiteres Verzwilligung erkennen, und zwar 70 % davon durch natürliche Ätzung.

Die Zahl der R- und L-Quarze ist nahezu gleich. Der Drehungssinn konnte allerdings nur bei einer relativ kleinen Anzahl von Kristallen festgestellt werden (1811, entsprechend etwa 58 % der Gesamtzahl der durchgesehenen Quarzkristalle). Die Auszählung ergab ein leichtes Überwiegen von L, nämlich 50,6 % L und 49,4 % R. Daraus darf man wohl nicht auf ein tatsächliches Vorherrschen von L schließen. Es sei jedoch an die beinahe übereinstimmenden Auszählungsergebnisse von HURLBUT erinnert, der 50,7 % L und 49,3 % R ermittelte.

Art und Verlauf der Verzwilligung. Sämtliche mittels Ätzung untersuchten alpinen Quarzkristalle zeigten, in mehr oder weniger ausgesprochenem Maße, Verzwilligung nach dem Dauphiné-Gesetz: die Häufigkeit der Verzwilligung nach dem Dauphiné-Gesetz liegt daher wahrscheinlich nahe an 100 %. Wenn bei der Auszählung von Sammlungsbeständen nur etwa 60 % der Kristalle als verzwilligt erkannt werden konnten, so ist damit jedenfalls nur ein Teil erfaßt.

Ähnlich wird auch die Häufigkeit von Verzwilligung nach dem Brasilianer-Gesetz durch die bloße morphologische Beobachtung nicht annähernd vollständig erfaßt. Durch Ätzung von Z-Platten konnte bei etwa 60 % der untersuchten Kristalle Brasilianer-, bzw. Brasilianer-Dauphiné Komplex-Verzwilligung nachgewiesen werden. Bei der Durchsicht der Sammlungsbestände bin ich nur auf sehr wenige alpine Quarzkristalle mit mehr oder weniger deutlicher R-L-Verzwilligung gestoßen; nur 0,4 % der durchgesehenen Kristalle wurden morphologisch als R-L-Zwillinge erkannt.

Das Mißverhältnis zwischen morphologisch festgestellter und durch Ätzung nachgewiesener ist für R-L-Verzwilligung noch viel ausgesprochener als für Dauphiné-Verzwilligung. Im wesentlichen sind dafür offenbar zwei Gründe maßgeblich. Erstens muß eine Abschätzung der Häufigkeit von R-L-Verzwilligung, die lediglich auf das Auftreten von R- und L-Trapezoederflächen an ein und demselben Kristall abstellt, notwendig zu einem zu kleinen Wert führen, da Trapezoederflächen nur an einer relativ kleinen Zahl aller Kristalle auftreten.

Zweitens ist R-L-Verzwilligung bei alpinen Quarzkristallen häufig auf gut abgegrenzte kleine Bereiche beschränkt. Und zwar handelt es sich offenbar um Bildungen, die in einem späten Stadium der Kristallisation entstanden sind. Die in einem alpinen R-L-Quarzzwilling beteiligten Individuen sind daher in der Regel auch nicht annähernd gleichwertig; vielmehr herrscht Quarz des einen Drehungssinnes stark vor. Man kann in vielen Fällen R-L-Zwillinge an alpinen Quarzkristallen als Satellitkristalle im Sinne von GAUDEFROY betrachten; auf jeden Fall besteht in der Weise ein prinzipieller Unterschied zur Dauphiné-Verzwilligung, daß die den Zwilling bildenden Individuen nicht, wie dies bei der Dauphiné-Verzwilligung in der Regel zutrifft, in ungefähr gleicher Menge am Aufbau des Kristalls beteiligt sind. So ist leicht verständlich, daß eine derartige R-L Verzwilligung morphologisch nicht deutlich in Erscheinung zu treten braucht. Wenn die Z-Platten nicht dicht genug gelegt werden, können auch bei Ätzuntersuchung kleinere Bereiche mit R-L-Verzwilligung der Beobachtung entgehen.



## b) Beobachtungen über Baueigentümlichkeiten.

Die Untersuchung hat gezeigt, daß in mehr oder weniger ausgesprochenem Maße sämtliche alpinen Quarzkristalle polylamellar gebaut sind.

Die Lamellen verlaufen mit ihrer Längsrichtung ungefähr parallel  $c$ . Da sie untereinander nicht streng parallel sind, ergeben sich auffallende optische Erscheinungen.

Und zwar zeigen sich 1. Unterschiede in der Lichtbrechung besonders deutlich bei der Betrachtung von polierten Platten senkrecht zur Hauptachse, und 2. Unterschiede in den Polarisationsfarben aneinandergrenzender Teile. Beide Erscheinungen hängen offensichtlich mit Abweichungen in der Orientierung von Subindividuen zusammen.

Es läßt sich leicht feststellen, daß die auf den Prismenflächen und zuweilen auch in Fortsetzung dazu auf den Rhomboederflächen sowie allfälligen akzessorischen Flächen,  $s$  und  $x$  zB., auftretenden Suturen mit der Lageverschiedenheit aneinandergrenzender Subindividuen zusammenhängen. Es muß nachdrücklich betont werden, daß die Suturen mit Verzwillingung nach dem Dauphiné-Gesetz nichts zu tun haben. Dies um so mehr, als die Ansicht, daß der alpine Quarz generell für piezoelektrische Verwendung ungeeignet sei, offenbar auf dieser unrichtigen Vorstellung beruhte.

Die Riefung auf den Prismenflächen, die durch ein Alternieren von steilen Rhomboederflächen mit der Prismenfläche zu erklären ist, erscheint bei alpinem Quarz fast immer unterbrochen. Die horizontale Streifung setzt dann, wie bei einer Verwerfung, scharf ab. Auch in dieser Erscheinung äußert sich die Unterteilung in Subindividuen.

Durch das optische Verhalten kann der lamellare Bau der alpinen Quarzkristalle nachweisbar sein, auch wenn auf den Prismenflächen keine Suturen wahrnehmbar sind. In nicht zu dünnen Z-Schnitten lassen sich die Orientierungsabweichungen durch Unterschiede in der Lichtbrechung feststellen; bei Durchsicht in gewöhnlichem parallelem Licht zeigen sich Schlieren. In polarisiertem Licht sind unregelmäßig, flammig angeordnete Interferenzfarben zu beobachten. Konoskopisch zeigt sich meist ein sprunghaftes Wandern des Achsenbildes, das häufig ausgebuchtet erscheint.

Abb. 73. Schematisiertes Schaubild eines alpinen Quarzkristalls von pseudohexagonalem Habitus.

Durch vier Schnitte senkrecht zur Hauptachse in fünf Teile zerlegt. Auf den Rhomboederflächen Anzeichen von natürlicher Ätzung sowie Suturen und horizontale Streifung.

Schnitt 1: Auf den Prismenflächen Suturen deutlich, an denen die horizontale Streifung diskontinuierlich absetzt. Auf der Z-Fläche poliert, nicht geätzt, lassen sich die geringfügig gegeneinander verkanteten lamellaren Subindividuen erkennen.

Schnitt 2: Z-Fläche geätzt. Komplizierter Verlauf von Dauphiné-Verzwillingung. Links, nahe der Prismenfläche, zeigt sich ein kleiner Bereich mit Brasilianer-Verzwillingung. Die Prismenfläche nach vorn, gegen den Beschauer, ist angeschliffen und geätzt und läßt den Verlauf der Dauphiné-Verzwillingung verfolgen.

Schnitt 3 und Schnitt 4: Z-Fläche geätzt. Verlauf der Verzwillingung gegen die Anwachszone zu einfacher.

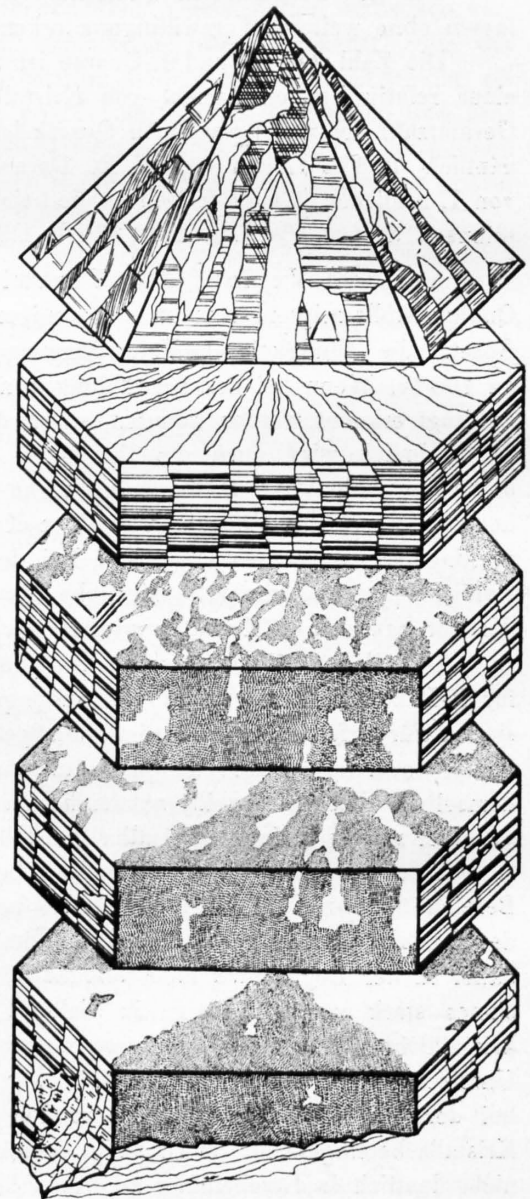


Abb. 73

In Schnitten parallel der Prismenzone, also zB. X- und Y-Schnitten, lassen sich die Unterschiede in der Lichtbrechung von aneinandergrenzenden Lamellen oft nicht ohne weiteres beobachten. Hingegen erkennt man in polarisiertem Licht meist sehr deutlich Unterschiede in der Doppelbrechung. Bei einer Drehung des Präparates um die Mikroskoptischachse zeigt sich die Verschiedenheit der Interferenzfarben aneinandergrenzender Lamellen nicht in allen Stellungen gleich deutlich; auch sind verschiedene Präparate nicht in gleicher Weise zur Beobachtung der Erscheinung geeignet. Wenn die Lamellen nicht zu schmal sind, läßt sich durch sukzessive Einstellung der maximalen Dunkelstellung von aneinandergrenzenden Lamellen angenähert die relative Lageabweichung der Lamellen untereinander in bezug auf  $n_\gamma$  bestimmen. Eine Anzahl von Messungen auf dem gewöhnlichen petrographischen Mikroskop haben Winkelwerte von bis zu etwa  $2^\circ$  ergeben.

Der Verlauf der Interferenzfarben gibt auch eine Vorstellung von der räumlichen Anordnung der Lamellen im Quarzkristall: bei schwacher Vergrößerung erkennt man in erster Annäherung ein ungefähr parallel der Hauptachse verlaufendes System von Streifen (vgl. Abb. 32, S. 45). Die Übereinstimmung mit der Erscheinung der Suturen auf den Prismenflächen (vgl. Abb. 21, S. 30) fällt sofort auf; man erkennt, daß dem unregelmäßigen Verlauf der Suturen auch ein buchtiger Verlauf der Lamellengrenzen entspricht. Die bekannte horizontale Riefung auf den Prismenflächen ist jedoch nicht dem mehr oder weniger senkrecht zur Hauptachse verlaufenden Absetzen der Lamellen gleichzusetzen, wie es auf Abb. 29, S. 44, ersichtlich ist. Es zeigt sich vielmehr, daß die Subindividuen sich in unregelmäßiger Weise überlagern und an verschiedenen Stellen des Quarzkristalls ein Ende haben. Bei etwas stärkerer Vergrößerung kann man zuweilen durch den Verlauf der Interferenzstreifen (Abb. 30, 31, S. 44) an Endflächen erinnernde Erscheinungen wahrnehmen. Auf der Abb. 30 liegt die ungefähre Richtung der Hauptachse N—S; in Analogie zur Morphologie von Quarzkristallen könnte man die geneigten „Endflächen“ der Lamellen mit steilen Rhomboedern vergleichen. Abb. 30a zeigt diese Erscheinung deutlich; bei Abb. 30b kommt eine an ein gefältes Band erinnernde wellige Anordnung zum Ausdruck, wobei nur sehr ungefähr den Rhomboeder-Endflächen von Quarzkristallen gleichende Umrisse festzustellen sind. Vollends andersartig erscheint das leicht zackige bis wellige Aneinandergrenzen von Lamellen auf Abb. 74. Diese Erscheinung kann so gedeutet werden, daß eine Anzahl von nur sehr wenig in ihrer Orientierung voneinander abweichenden Lamellen zusammen in ihrem Wachstum behindert waren, und zwar in wechselnder Weise, so daß ungleichmäßige Terminalformen entstanden. Ferner scheinen auch in ihrer Längsachse in stärkerem Maße von der Richtung der Hauptachse des Quarzkristalls abweichende Lamellen vorzuliegen. Es kann dies daraus geschlossen werden, daß der Lamellenabschluß in der Schliffebene durch einen mehr oder weniger regelmäßigen Polygonzug gegeben ist (Abb. 74 oben rechts). Die Schliffebene des Präparates verläuft ungefähr parallel der Hauptachse des Quarzkristalls. Wenn sich darauf eine nahezu gleichmäßig von geraden Kanten begrenztes, etwas verzerrtes Sechseck feststellen läßt, so ist das ein Hinweis dafür, daß durch die Schliffebene eine Lamelle schief abgeschnitten wurde (Abb. 75), daß also eine Lamelle schief zur Hauptachse des Quarzkristalls liegt. Auf den Prismenflächen zeigt sich gelegentlich eine ähnliche Erscheinung — nämlich scharf abgegrenzte Teile mit einer parallelen Streifung, die deutlich geneigt zu der horizontalen parallelen Riefung der Prismenfläche verläuft. Es ist offenbar von hier kein großer Abstand zu Verwachsungen, bzw. Verzwillingung mit nicht-parallelen Hauptachsen.

Entlang der Lamellengrenze verlaufen gelegentlich reihenförmig angeordnet kleine Einschlüsse. In Abmessungen, Anordnung und Orientierung haben die Lamellen bzw. Subindividuen, aus denen die alpinen Quarzkristalle bestehen, eine sehr unterschiedliche Ausbildung.

Röntgenaufnahmen, für die ich Herrn Prof. E. BRANDENBERGER zu danken habe, führten zu ähnlichen Deutungen. Laue-Diagramme von willkürlich ausgewähltem alpinem Quarz zeigen in der Regel Punktverdoppelung, die durch Überlagerung von nicht gleichmäßig orientierten Subindividuen zustande gekommen sein kann. Um die Erscheinung der Punktverdoppelung zu untersuchen, wurden Laue-Aufnahmen von Quarzplättchen angefertigt, welche die Lamellenerscheinung besonders deutlich zeigten. Mit Hilfe von in polarisiertem Licht aufgenommenen Photographien 1:1 wurden Aufnahmen von gesonderten Bereichen gemacht (vgl. Abb. 70, 71, S. 80). Innerhalb der einzelnen Lamellen war keine Punktverdoppelung festzustellen, wohl aber in den Bereichen, wo sich benachbarte Lamellen etwas überlagern (Abb. 72, S. 81). Es ist damit die Annahme vereinbar, daß Punktverdoppelung bei Laue-

Aufnahmen von alpinem Quarz durch Überlagerung von nicht gleichartig orientierten Subindividuen bedingt ist.

Morphologisch, goniometrisch und optisch lassen sich zweierlei Drehungen von benachbarten Lamellen gegeneinander feststellen; nur eine davon kommt durch die Röntgenuntersuchung zum Vorschein. Die Auswertung der Laue-Aufnahmen benachbarter Lamellen ergab in der Tat eine Drehung von bis zu  $2^\circ$  um die c-Achse; die optisch nachgewiesene Drehung, ebenfalls im Ausmaß bis zu ca.  $2^\circ$ , der c-Achse um eine Achse  $\pm$  senkrecht dazu, war nicht feststellbar. Es geht daraus hervor, daß die Röntgenuntersuchung allein nicht einen vollständigen Überblick über den Bau der alpinen Quarzkristalle ermöglicht; andere Methoden sind zusätzlich erforderlich, um die Orientierung der Subindividuen zu überblicken, aus denen der Quarzkristall besteht. Laue-Aufnahmen geben durch die Überlagerung ein Bild, das dem ganzen durchstrahlten Bereich entspricht; es ist daher leicht verständlich,

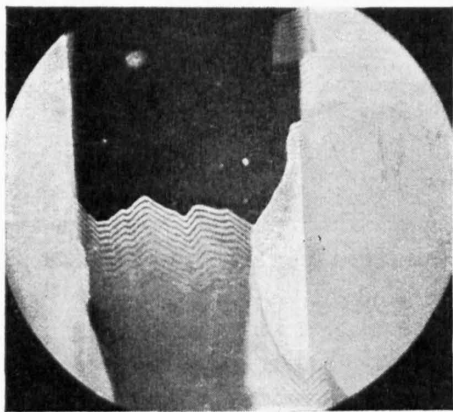


Abb. 74

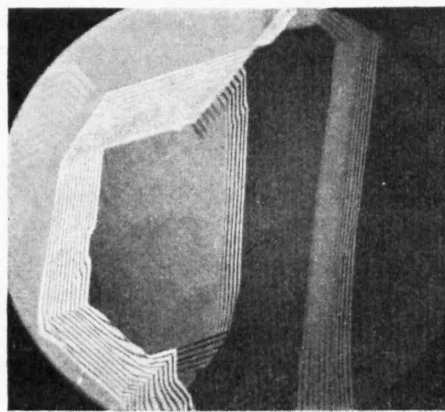


Abb. 75

Abb. 74, 75. **Zackig-welliges Aneinandergrenzen von Lamellen.**

Abb. 74. Y-Plättchen, ca. 1 mm dick, in polarisiertem Licht. L-Quarz, Gotthardtunnel. Vergrößerung 17:1. Auslöschungsdifferenz benachbarter Lamellen schwankt zwischen  $1,8^\circ$  und  $2,6^\circ$ .

Abb. 75. X-Plättchen, ca. 1 mm dick, in polarisiertem Licht. L-Quarz (Rauchquarz), Göscheneralp. Lamelle schief zur Hauptachse des Kristalls. Auslöschungsdifferenz benachbarter Lamellen, in Abbildung von rechts nach links:  $1,02^\circ$ ,  $0,88^\circ$ ,  $0,64^\circ$ ,  $2,6^\circ$ .

daß eine Ergänzung durch optische Methoden notwendig bleibt, um die räumliche Lagerung der grobwahrnehmbaren Subindividuen zu charakterisieren. Dazu kommt, daß die Empfindlichkeit der Röntgenuntersuchung, besonders bei nicht groß genug gewähltem Kameraradius, nicht an die Empfindlichkeit von optischen Methoden, wie zB. der Schlierenmethode, heranreicht. Ähnliches gilt auch für Rückstrahltaufnahmen. Wohl zeigen Rückstrahltaufnahmen bei Quarz mit lamellarem Bau gelegentlich Uneinheitlichkeiten; wenn aber keine solchen nachgewiesen wurden, kann dennoch lamellarer Bau vorliegen.

Es scheint mir daher, daß zur Kennzeichnung der Orientierung der Subindividuen innerhalb des Quarzkristalls in vermehrtem Maße optische Methoden zu verwenden sind. Es wäre auch erwünscht, die Orientierung der Lamellen zB. durch Drehtischvermessungen räumlich zu bestimmen und die Meßergebnisse von einer Anzahl von Kristallen statistisch zu verwerten. Einer solchen Untersuchung stehen allerdings gewisse experimentelle Schwierigkeiten im Weg; auch ließe sich eine Bezugsrichtung kaum ohne Willkür wählen.

Der lamellare Bau der alpinen Quarze zeigt sich auch deutlich im Ätzverhalten: eine charakteristische moiréartige Unterteilung von im großen gesehen gleichartig orientierten, unverzwilligten Bereichen entspricht den geringfügigen Lageabweichungen benachbarter Subindividuen. Die Subindividuen erscheinen in dieser Betrachtung scharf umgrenzt; bei näherer Untersuchung zeigen sich Übergänge in Orientierung und Form der Ätzfiguren, die der krummflächigen Begrenzung der Lamellen zuzuschreiben ist. Das hindert nicht, daß Ätzung auf verschiedenen Kristallflächen eine Möglichkeit darstellt, um ein Bild der räumlichen Anordnung der Subindividuen im Kristall zu erhalten.



Bemerkenswert ist, daß die Lageabweichungen benachbarter Lamellen in X-Platten zuweilen nach Anbringen von Silberbelag durch eine Verschiedenheit der Reflexion erkennbar ist. Es wäre von Interesse, experimentell abzuklären, welche Bildungsbedingungen einen groblamellaren Bau begünstigen; ferner wie der lamellare Bau von Kristallen beeinflußt, bzw. zur Rückbildung gebracht werden kann. In erster Linie ist dabei an Konzentration — sowohl von kolloidaler wie von hydrolytischer Lösung —, Temperatur und Temperaturgefälle, Druck und Druckveränderung sowie an Lösungsgenossen und den Einfluß des Kristallisationsraumes zu denken.

Ein Untersuchungsweg dafür besteht offenbar in der Züchtung von Kristallen, die dann mit den üblichen optischen und röntgenographischen Methoden zu prüfen sind.

Nach neueren Untersuchungen erscheint eine gesetzmäßige Orientierung des Kristallgitters zu den Richtungen des Wachstumsraumes zwar fraglich, ein Einfluß des Kristallisationsraumes auf das Wachstum ist jedoch wahrscheinlich. Zweifellos haben bei der Kristallisation von Zerrkluftquarzen Zahl und Anordnung von Keimherden einen großen Einfluß; auch Fremdschubstanz hat dabei jedenfalls eine Rolle gespielt. Es läßt sich dies zB. aus der Anwesenheit von kleinen Einschlüssen folgern, die zuweilen den Lamellengrenzen entlang reihenförmig angeordnet liegen.

Es wurde auch versucht, die Lamellierung experimentell zu beeinflussen, und zwar durch Erwärmen auf etwa 500° und langsames Abkühlen. Unsere Versuche haben zu keinem positiven Ergebnis geführt: bei dickeren Stücken traten bei derartigen thermischen Versuchen stets Risse auf und auch bei dünnen Quarzplättchen wurde auf diese Weise der lamellare Bau nicht merklich beeinflußt. Eine thermische „Vergütung“, analog dem Verhalten von Metallen, war bei diesen Versuchen nicht festzustellen. Da die Verwendbarkeit von piezoelektrischen Quarzplatten durch ausgesprochene Lamellierung für manche Zwecke beeinträchtigt wird, sind jedoch Versuche, die Lamellierung zum Verschwinden zu bringen oder in ihrer Orientierung auszugleichen, von großem praktischem Interesse.

## Literaturverzeichnis

- ARMSTRONG E. J.: X-ray studies of surface layers of crystals. *Bell System Techn. J.* 25 (1946) 136—155.
- Relation between secondary Dauphiné twinning and irradiation-coloring in quartz. *Amer. Mineral.* 31 (1946) 456—461.
- ARNULF A.: Examen des cristaux bruts de quartz par immersion. *Rev. d'opt. théorique et instrum.*, 10 (1931) 453—473.
- BAJPAI R. R. and VAIDHIANATHAN V. I.: On the Preparation of Quartz ultrasonic Resonators. *Proc. Ind. Acad. Sc.* 13 (1941) 504—509.
- BALDWIN C. F.: Quartz crystals, their piezoelectric properties and use in control of high frequencies.
- Part I: History, theory, applications and performance. *Gen. Electr. Rev.* 43 (1940) 188—194.
- Part II: Nature of quartz and manufacture of crystals. *Gen. Electr. Rev.* 43 (1940) 237—243.
- BATEMAN A. M.: Wartime dependence of foreign minerals. *Econ. Geol.* 41 (1946) 308—327.
- BAUMHAUER H.: Über die Abhängigkeit der Ätzfiguren des Apatit von der Natur und Concentration des Ätzmittels. (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin* 42 (1887) 863—878 *Ref. Z. Kristallogr.* 15 (1889) 441—445.
- Die Resultate der Ätzmethode in der kristallographischen Forschung an einer Reihe von krystallisierten Körpern dargestellt. Leipzig 1894 (Wilh. Engelmann).
- BECKENKAMP J.: Zur Symmetrie der Krystalle. *Z. Kristallogr.* 34 (1901) 569—611.
- Über die Pyroelektricität anscheinend centrischsymmetrischer Krystalle und über die Anomalien der Alaune und des Topases. *Z. Kristallogr.* 44 (1908) 355—369.
- Zur Entwicklung unserer Kenntnisse der Atomstruktur des trigonalen  $\alpha$ - und des hexagonalen  $\beta$ -Quarzes. Würzburg 1926.
- BENARD H.: Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide transportant de la chaleur par convection en régime permanent. *Ann. Chim. physique*, VII, 23 (1901) 62—144.
- BILLOWS E.: Associazioni regolari di cristalli della stessa specie. *Associazione elicoidale del quarzo. Riv. Miner. Cristall. Ital.* 37 (1909) 3—117.
- BINDRICH J.: Bergkristall aus Goyaz (Brasilien). *Z. Kristallogr.* 59 (1924) 113—134.
- BODMER-BEDER A.: Durch Gebirgsdruck gebogene Quarzkristalle. *Zbl. f. Mineral. Geol. Paläont.* (1900) 81—84.
- BÖMER A.: Beiträge zur Kenntnis des Quarzes. *N. Jb. Mineral. etc. BB* 7 (1891) 516—555.
- BOND W. L.: Etch figures of quartz. *Z. Kristallogr.* 99 (1938) 488—498.
- Methods for specifying quartz crystal orientation and their determination by optical means. *Bell System Techn. J.* 22 (1943) 224—262.
- BOOTH C. F. and SAYERS C. F.: The production of quartz resonators for the London-Birmingham Coaxial Cable System. *Post Off. Electr. Eng. J.* 31 (1939) 245—253, 32 (1939) 7—15, 32 (1939) 88—93.
- BOOTH C. F.: The application and use of quartz in telecommunication. *J. Inst. Electr. Eng.* 88 (1941) III, 97—145.
- BRAGG W. and GIBBS R. E.: Structure of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Quartz. *Proc. Roy. Soc.* 109 (1925) 405—427.
- BRANDENBERGER E.: Röntgenographisch-analytische Chemie. Birkhäuser, Basel 1945.
- BRAUNS R.: Die optischen Anomalien der Krystalle. *Preisschr. Fstl. Jablonowsk. Ges. Leipzig* 29 (1891).
- Über Verwachsungen von R- und L-Quarz. *Zbl. f. Mineral. etc. A* (1932) 289—300.
- BREWSTER D.: On circular polarisation, as exhibited in the optical structure of the amethyst, with remarks on the distribution of the colouring matter in that mineral. (Read Nov. 15, 1819.) *Trans. Roy. Soc. Edinburgh* 9 (1823) 139—152.
- On the optical figures produced by the disintegrated surfaces of crystals. *Phil. Mag.* V (4. ser) (1853) 16—28.
- BRILL R., HERMANN C. PETERS CL.: Studien über chemische Bindung mittels Fourieranalyse. III. Die Bindung im Quarz. *Naturw.* 27 (1939) 676—677.
- BUCKLEY H.: On the mosaic structure in crystals. *Z. Kristallogr.* 89 (1934) 221—241.
- New evidence, setting an upper limit of 500 A.U., or less, to dimensions of mosaic blocks (if any) in a crystal. *Z. Kristallogr.* 89 (1934) 410—415.
- BUERGER M. J.: The lineage structure of crystals. *Z. Kristallogr.* 89 (1934) 195—220.
- CADY W. G.: Piezo-Electric Terminology. *Proc. Inst. Radio Eng.* 18 (1930) 2136—2142.
- CADY W. G. and van DYKE K. S.: Proposed standard conventions for expressing the elastic and piezoelectric properties of right and left quartz. *Proc. Inst. Radio Eng.* 30 (1942) 495—499.
- CADY W. G.: Piezoelectricity. McGraw Hill Book Comp., New York 1946.
- CAGLIOTI V.: Sulla struttura del fosfato ferrico. *Rend. Accad. Lincei* (6) 22 (1935) 146—149.
- DANIELL J. F.: On some phenomena attending the process of solution and their application to the laws of crystallisation. Sur quelques phénomènes relatifs au mode de solution des corps dans les liquides et sur leur application aux lois de la cristallisation (Extrait de „A-journal of Science and the Arts No. 1“). *Ann. de Chim. et Physique* II, (1816) 287—292.

- DESCLOIZEAUX A.: Mémoire sur la cristallisation et la structure intérieure du quartz. Mém. Acad. Sc. 15 (1858).
- DUFET H.: Mesures comparatives de l'indice de différents quartz. Bull. Soc. Franç. Minéral. 13 (1890) 271—276.
- VAN DYKE K. S.: On the Right- and Left-Handedness of Quartz and its relations to elastic and other properties. Proc. Inst. Radio Eng. 28 (1940) 399—406.
- VON EBNER V.: Die Lösungsflächen des Kalkspates und des Aragonites. Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien 89 (1884) 368—458.
- ECK J. et MENABREA J.: Sur la disposition des faces des trièdres obtenus par corrosion d'une lame de Quartz. C. R. 200 (1935) 1610—1611.
- ENGEL A. E. J.: The quartz crystal deposits of Western Arkansas. Econ. Geol. 41 (1946) 598—618.
- FAIRBAIRN H. W.: Correlation of quartz deformation with its crystal structure. Amer. Mineral. 24 (1939) 351—368.
- FLINT E. E.: Quartz. Trans. Inst. Econ. Mineral (USSR) 10 (1933) 155—169 (russisch).
- FRIEDEL G.: Sur la loi générale des macles et sur les macles aberrantes. C. R. Congr. Soc. savantes (1920) (Sciences) (1921) 92—120.
- Sur les macles du quartz. Bull. Soc. Franç. Minéral. 46 (1923) 79—95.
- Expériences sur la dissolution de formes concaves dans les cristaux. Bull. Soc. Franç. Minéral. 48 (1924) 6—11.
- Sur la croissance et la décroissance des cristaux dans une solution. Bull. Soc. Franç. Minéral. 48 (1924) 12—69.
- Sur un nouveau type de macles. Bull. Soc. Franç. Minéral. 56 (1933) 262—274.
- FRIEDLAENDER C.: Beobachtungen an anthigenen Quarzkristallen aus einer tonigen Spaltausfüllung in Gneis Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 24 (1944) 25—29.
- Untersuchungen an alpinen Quarzen. Verh. Schweiz. Natf. Ges. Sils (1944) 119.
- Morphologische Feststellung von R-L Verzwillingung an alpinen Quarzkristallen. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 28 (1948) 71—83.
- FRIEDLAENDER C. und LOCHER F.: Vorläufige Untersuchungsergebnisse über die Eignung alpiner Quarze für piezoelektrische Zwecke. Vierteljahrsschr. Natf. Ges. Zürich 90 (1945) 126—135.
- FRONDEL C.: Secondary Dauphiné twinning in quartz. Amer. Mineral. 30 (1945) 447—460.
- Secondary Dauphiné twinning in quartz produced by sawing. Irradiation of twinned quartz. Amer. Mineral. 31 (1946) 58—64.
- GAUDEFROY C.: Sur les groupements de cristaux de quartz à axes parallèles. Bull. Soc. Franç. Minéral. 56 (1933) 5—63.
- GOLDSCHMIDT V.: Atlas der Kristallformen. VII, Heidelberg 1922.
- GORDON S. G.: The inspection and grading of quartz. Amer. Mineral. 30 (1945) 269—290.
- GORDON S. G. and PARRISH W.: Cutting schemes for quartz crystals. Amer. Mineral. 30 (1945) 347—370.
- DE GRAMONT A.: Figures obtenues au moyen de lames cristallines corrodées. Rev. d'opt. théorique et instrum. 10 (1931) 213—222.
- Recherches sur le quartz piézoélectrique. Paris 1935. Ref. Rev. d'opt. 15 (1935) 23.
- DE GRAMONT A. et BERETZKI D.: Détermination de la surface d'une lame piézoélectrique en fonction de sa fréquence. C. R. 204 (1937) 459—462.
- GROSS R. und MÖLLER H.: Über das Kristallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen. Z. f. Physik 19 (1923) 375—387.
- HANKEL W. G.: Über die aktino- und piezoelektrischen Eigenschaften des Bergkristalls und ihre Beziehungen zu den thermoelektrischen. Abh. Sächs. Ges. Wiss. 12 (1881) 459—548.
- HEDINGER R.: Untersuchungen über das piezoelektrische Verhalten alpiner Bergkristalle. Promotionsarbeit E. T. H. Zürich 1948. Schmidberger & Müller, Kilchberg.
- HEISING R. A.: Quartz crystals for electrical circuits, D. van Nostrand Co., New York 1946.
- HONESS A. P.: The nature, origin and interpretation of the Etch Figures on crystals. John Wiley and Sons, Inc., New York 1927.
- HURLBUT C. S.: Influence of twinning on the usability of quartz from various localities. Amer. Mineral. 31 (1946) 443—455.
- HUTTENLOCHER H.: Kristallstruktur des Aluminiumorthophosphats  $AlPO_4$ . Z. Kristallogr. 90 (1935) 508—516.
- ICHIKAWA S.: Studies on the etched figures of Japanese quartz. Amer. J. Sc. 39 (1915) 455—473.
- JUDD J. W.: Additional note on the lamellar structure of quartz-crystals and the methods by which it is developed. Mineral. Mag. 10 (1892) 1—13.
- KALB G. und WITTEBORG W.: Die Vizinalfiguren der Rhomboederflächen des  $\beta$ -Quarzes. N. Jb. Mineral. etc. BB 56 (A) (1927) 334—341.
- KALB G.: Beiträge zur Kristallmorphologie des Quarzes. IV. Die Morphologie des Quarzes in minerogenetischer Betrachtung. Z. Kristallogr. 90 (1935) 163—185.
- KENNGOTT A.: Die Minerale der Schweiz nach ihren Eigenschaften und Fundorten. Leipzig 1866.
- KERR P. F. und ERICHSEN A. I.: Origin of quartz deposits at Fazenda Pacu, Brazil. Amer. Mineral. 27 (1942) 487—499.
- KOENIGSBERGER J. und MÜLLER W. J.: Über die Flüssigkeitseinschlüsse im Quarz alpiner Mineralklüfte. Zbl. Mineral. Geol. etc. (1906) 72—77.
- KOENIGSBERGER J.: Über alpine Minerallagerstätten. Abh. Bayr. Akad. Wiss. Math. physik Kl. 28 (1917—1919).
- KNOUSE F. L.: Deposits of quartz crystal in Espirito Santo and eastern Minas Geraes, Brazil. Amer. Inst. Min.-Met. Eng. Techn. Publ. No. 1962, 1946.



- KUNDT A.: Benutzung der Schlierenmethode zur Untersuchung von Verwachsungen im Quarz. Ann. Physik und Chemie, N. F. 20 (1883) 688—690.
- Über eine einfache Methode zur Untersuchung der Thermo-, Aktino- und Piezoelektrizität der Kristalle. Sitz. Ber. Akad. Wiss. Berlin (1883) 421. Ann. Physik und Chemie N. F. 20 (1883) 592—601.
- LAEMMLEIN G.: Sur les accolements réguliers du porphyre-quartz de Samehvido. C. R. de l'Acad. des Sc. de l'URSS (1930) 709—714 (russisch).
- Narbenvizinalen an Amethystkristallen. (Travaux de l'Institut Lomonosoff de l'Acad. des Sc. de l'URSS [1933] 13—15) (russisch, mit deutscher Zusammenfassung).
- Über gewundene Quarze. (russisch, mit deutscher Zusammenfassung.) C. R. de l'Acad. des Sc. de l'URSS (1936) 279—282.
- Observations on the twisted Quartz. Bull. de l'Acad. des Sc. de l'URSS, Cl. des sc. math. et nat. (1937) 937—964 (russisch 937—962, engl. summary 962—964).
- LEONARDOS O. H. e de MORAES L. J.: Quartz. „Mineração e Metallurgia“, Avulso (1936). Rep. dos Estados Unidos do Brasil. Ministerio de Agricultura, Departamento Nacional da Produção Mineral, Serviço de Fomento da Produção Mineral.
- LEYDOLT F.: Über eine neue Methode, die Structur und Zusammensetzung der Krystalle zu untersuchen, mit besonderer Berücksichtigung der Varietäten des rhomboedrischen Quarzes. Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, Math. Nat. Kl. 15 (1855) 39—80.
- MACHATSKHI F.: Die Kristallstruktur des Aluminiumarsenats  $AlAsO_4$ . Z. Kristallogr. 90 (1935) 314—321.
- Kristallstruktur von Tiefquarz. Fortschr. Mineral. Kristallogr. Petrogr. 20 (1936) 45—47.
- McNAIRN W. H.: The growth of etch figures. Trans. Roy. Can. Inst. 11 (1916) 229—267.
- MAGISTRETTI L.: Cristalli di quarzo della Valle Malenco e loro possibili applicazioni piezoelettriche. Riv. di Sc. Nat. „Natura“ 34 (1943) Milano.
- MALLARD E.: Explication des phénomènes optiques anomaux que présentent un grand nombre de substances cristallisées. Ann. Mines 7 (1876) 60—193.
- Traité de cristallographie II, chap. 8/9: Phénomènes produits par la superposition de lames minces cristallines. Paris (1884) 262—333.
- Sur les clivages du quartz. Bull. Soc. Franç. Minéral. 13 (1890) 61—62.
- MARTINI J.: Beiträge zur Kenntnis des Quarzes. N. Jb. Mineral. Geol. II (1905) 43—78.
- MEYER O. and PENFIELD S. L.: Results obtained by etching a sphere and crystals of quartz with hydrofluoric acid. Trans. Conn. Acad. Sc. 8 (1889) 157—164.
- MILLER P. H. and DU MOND I. W. M.: Tests for the validity of the X-ray crystal method for determining N and E with aluminium silver and quartz. Physic. Rev. 57 (1940) 198—206.
- MISER H. D.: Quartz veins in the Ouachita Mountains of Arkansas and Oklahoma. Econ. Geol. 38 (1943) 91—120.
- MOLENGRAAFF G. A. F.: Studien über Quarz. Z. Kristallogr. 14 (1888) 173—201.
- MÜGGE O.: Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Quarzes gegenüber Flußsäure. Ein Beitrag zur Theorie der Ätzfiguren. Festschr. Harry Rosenbusch (1906) 96—126.
- Über die Zwillingsbildung der Kristalle. Fortschr. Mineral. I (1911) 38—67.
- Über Quarz als geologisches Thermometer und die Bedeutung der Zusammensetzungsflächen von Zwillingen. Zbl. Mineral. etc. (1921) 609—615 und 641—648.
- Zwillingsbau und Flächenzeichnung von bergkristallartigen Quarzen mit Rücksicht auf ihre Entstehungstemperatur. Z. Kristallogr. 82 (1932) 451—467.
- Zwillingsbau amethystartiger Quarze mit Rücksicht auf ihre Entstehungstemperatur. Z. Kristallogr. 83 (1932) 460—484.
- Zwillingsbau magmatischer Quarze mit Rücksicht auf ihre Entstehungstemperatur. Z. Kristallogr. 84 (1933) 97—108.
- MURDOCH J. and WEBB R. W.: Notes on some minerals from Southern California. Amer. Mineral. 23 (1938) 349—355.
- NIGGLI P.: Kristallographie des Diskontinuums. Borntraeger Berlin 1919.
- Spezielle Mineralogie II, Borntraeger Berlin (1926).
- Beziehungen zwischen Struktur und äußerer Morphologie am Quarz. Z. Kristallogr. 63 (1926) 295—311.
- KOENIGSBERGER J. und PARKER R. L.: Die Mineralien der Schweizeralpen, Wepf, Basel 1940.
- NOWACKI W.: Gewundene Quarze. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 16 (1936) 408—409.
- OSTERBERG H. and COOKSON J. W.: Some piezoelectric and elastic properties of  $\beta$ -quartz. J. Franklin Inst. 220 (1935) 361—371.
- PALMANS E.: Piézo-électricité. P. H. Brans, Anvers 1946.
- PARRISH W. and GORDON S. G.: Orientation techniques for the manufacture of quartz oscillator-plates. Amer. Mineral. 30 (1945) 296—325.
- — Precise angular control of quartz cutting by X-ray. Amer. Mineral. 30 (1945) 326—346.
- PARRISH W.: Methods and equipment for sawing quartz crystals. Amer. Mineral. 30 (1945) 371—388.
- POCKELS F.: Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig und Berlin 1906.
- PAN-TCHENG-KAO: Le contrôle des lames de quartz piézoélectriques. Rev. d'optique théor. et inst. 10 (1931) 153—161.
- POSTELMANN A.: Die Ursache der Blaufärbung gesteinsbildender Quarze. N. Jb. Mineral. A. BB. 72 (1937) 401—440.

- ROSE G.: Über das Krystallisationssystem des Quarzes. Abh. K. Akad. Wiss. Berlin (1844) 217—274.
- SCHEIBE A.: Piezoelektrizität des Quarzes. Wiss. Forschungsber. Natwiss. Reihe 45, Th. Steinkopff, Dresden 1938.
- SCHNEIDERHÖHN H.: Pseudomorphe Quarzgänge und Kappenquarze von Usingen und Niederhausen im Taunus. N. Jb. Mineral. Geol. II (1912) 1—32.
- SHIN-PIAW CH.: Influence of ultra-violet radiations on the etching of quartz. Nature 154 (1944) 516—517.
- SIEGBAHN M. und DOLEJSEK: Erhöhung der Meßgenauigkeit innerhalb der Röntgenspektren II. Z. Physik 10 (1922) 159—168.
- SMEKAL A.: Zur Theorie der Realkristalle. Z. Kristallogr. 89 (1934) 386—399.
- SOHNCKE L.: Über Spaltungsflächen und natürliche Kristallflächen. Z. Kristallogr. 13 (1888) 214—235. Besonders Abschnitt über Quarz: S. 229—235.
- SOSMAN R. B.: The properties of silica. Chem. Catalog. Co. New York. 1927.
- SPANGENBERG K.: Wachstum und Auflösung der Kristalle. Handwörterbuch der Naturwiss. 10 (1935) 362—401.
- VON STEINWEHR H. E.: Umwandlung  $\alpha$ - $\beta$ -Quarz. Z. Kristallogr. 99 (1938) 292—313.
- STRUKTURBERICHT: Z. Kristallogr. (1931) 198—204.
- SUMMARY of Piezo-Electric Crystal Conference held by U. S. Navy Departement, December 3—4. 1929. Proc. Inst. Radio Eng. 18 (1930) 2128—2135.
- SZIVESSY G.: Neuere Untersuchungen über die optischen Erscheinungen bei aktiven Kristallen. Fortschr. Mineral. Kristallogr. und Petrogr. 21 (1937) 111—168.
- TAMMANN G.: Die Auflösungsgeschwindigkeit und die Ätzfiguren von Kristallen. Z. anorg. allg. Chemie 146 (1925) 413—419.
- TAMMANN G. und KRINGS W.: Über die Lage der Ätzfiguren und die Verteilung der Atome im Raumgitter. Z. anorg. allg. Chemie 146 (1925) 420—432.
- TEMPERLEY B. N.: Piezoelectric Quartz in Tanganyika. Tanganyika Notes and Records 1945.
- TERPSTRA P.: Piezo-electriciteit en Kristalstructuur. Ned. T. Natuurk. 8 (1941) 275—288.
- TERTSCH H.: Raumerfüllungsfragen bei den SiO<sub>2</sub>-Modifikationen. Z. Kristallogr. 103 (1941) 96—110.
- TIEMEYER R.: Zusammenhänge zwischen realem Kristallwachstum und Gitterbaufehlern, untersucht an der Kristallisation von Natriumnitrat aus der Schmelze. Schr. aus dem. Mineral. Inst. Univ. Kiel 1 (1935) 1—30. Ref. N. Jb. Mineral. I (1936) 247—248.
- TÖPLER A.: Beobachtungen nach einer neuen optischen Methode. Bonn 1864. b. Max Cohen & Co.
- Über die Methode der Schlierenbeobachtung als mikroskopisches Hilfsmittel, nebst Bemerkungen zur Theorie der schiefen Beleuchtung. Pogg. Ann. 127 (1866) 556—580.
- Optische Studien nach der Methode der Schlierenbeobachtung. Pogg. Ann. 131 (1867) 33—35.
- TROMMSDORFF W.: Das Verhältnis der Anzahl der Linksquarze zu der Anzahl der Rechtsquarze in einer größeren Menge von Quarzkristallen. N. Jb. Mineral. A. BB 72 (1937) 464—495.
- TSCHERMAK G.: Über gewundene Bergkristalle. Denkschr. Kais. Akad. Wiss. Wien Math.-Nat. Kl. 61 (1894) 35.
- YUCHING TU: A precision comparison of calculated and observed grating constants of crystals. Physic. Rev. 40 (1932) 662—675.
- VALETON J. J. P.: Kristallform und Löslichkeit. Ber. Math.-physik. Kl. K. Sächs. Ges. Wiss. Leipzig 57 (1915) 1—59.
- Wachstum und Auflösung der Kristalle. Z. Kristallogr. 59 (1924) 135—169, 59 (1924) 335—365, 60 (1924) 1—38.
- VIGOUREUX P.: Quartz Oscillators and their applications. Deptmt. of Sc. and Industr. Res. HM Stat. Off. London (1939).
- VOIGT W.: Lehrbuch der Krystallphysik. B. G. Teubner, Leipzig, 1910. 2. Aufl. 1928.
- WAESCHE H. H.: Domestic sources of piezoelectric crystalline quartz. Econ. Geol. 43 (1948) 66—68.
- WALLS R. R.: Rock crystal and Diamond Pipes in Brazil. Geol. Mag. 66 (1929) 111—116.
- WARREN B. E. and HILL C. F.: The structure of vitreous BeF<sub>2</sub>. Z. Kristallogr. 89 (1934) 481—486.
- WEI P'EI H.: The structure of  $\alpha$ -Quartz. Z. Kristallogr. 92 (1935) 355—362.
- WEIL R.: Observations sur le quartz. C. R. 191 (1930) 270—272, 191 (1930) 380—382, 191 (1930) 935—937.
- Particularités des améthystes et des quartz riches en inclusions solides. C. R. 191 (1930) 1350—1352.
- Quelques observations concernant la structure du quartz. C. R. 1<sup>re</sup> Réunion Inst. Optique (1931).
- WOOSTER W. A.: A Textbook on crystal Physics. Cambridge University Press 1938.
- WOOSTER W. A., WOOSTER N., THOMAS L. A., RYCROFT J. L. and FIELDING E. A.: Control of electrical twinning in Quartz. Nature 157 (1946) 405—406.
- WYCKOFF R. W. G.: Kriterien für hexagonale Raumgruppen und die Kristallstruktur von  $\beta$ -Quarz. Z. Kristallogr. 63 (1926) 507—537 sowie Amer. J. Sc. 11 (1926) 101—112.
- ZWICKY F.: Secondary structure and mosaic structure of crystals. Physic. Rev. 40 (1932) 63—77.
- ZYNDEL F.: Über Quarzzwillinge mit nicht-parallelen Hauptachsen. Inaug. Diss. Univ. Basel 1913; Z. Kristallogr. 53 (1912) 15—42.

# Nicht mehr berücksichtigte neuere Literatur.

- CAMPBELL D. F.: Quartz crystal deposits in the State of Goiaz, Brazil. *Econ. Geol.* 41 (1946) 773—799.
- CANAVAN F.: Piezoelectric Quartz. Australian Bur. Mineral Resources. *Geol. Geophys. Bull.* 110 (1947). *Chem. Abstr.* 44 (1950) 982.
- DUBEY V. S., AGRAWAL Y. K. and TEWARI B. P.: A deposit of quartz crystals near Sapotra, Karauli State, India. *Trans. Indian Ceram. Soc.* 3 (1944) 84—87.
- ENGELHARDT von W.: Die Anisotropie der Teilbarkeit des Quarzes. *Nachr. Akad. Wiss. Goettingen, Math. Physik, Kl.* (1944) 43—56.
- D'EUSTACHIO D. and GREENWALD S.: Thermal recrystallization of quartz. *Physic. Rev.* 69 (1946) 532—533.
- D'EUSTACHIO D.: Some new results on the recrystallization of quartz. *Physic. Rev.* 71 (1946) 476.
- FRONDEL C.: Elastic deficiency and color of natural smoky quartz. *Physic. Rev.* 69 (1946) 543—544.
- GARRETY M. D.: The occurrence of piezoelectric Quartz in Australia with special reference to the Kingsgate Field. Australian Bur. Mineral. Res. *Geol. Geophys. Bull.* 13 (1947) *Chem. Abstr.* 44 (1950) 982.
- GAULT H. R.: The frequency of twin types in quartz crystals. *Amer. Mineral.* 34 (1949) 142—162.
- GERBER E.: Piezoelectrical properties. *Fiat Rev. German Sc.* 1939—1946, *Physics and Solids* (1948) 53—62.
- HALE D. R.: Laboratory growing of quartz. *Sc.* 107 (1948) 393—394.
- JOHNSTON W. D.: Quartz Crystal in Brazil. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 57 (1946) 601—650.
- DE MANDROT R.: Les variations thermiques de la biréfringence du quartz dans la région de passage  $\alpha$ ,  $\beta$ ; le cristal élémentaire de silice. *Helv. Physic. Acta* 22 (1949) 579—581.
- NOVAK J.: Variability of the crystal lattice of quartz. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 12 (1947) 193—194; in *Englisch.* *Auszug in Chem. Abstr.* 41 (1947) 6495.
- PESSEL L.: Crystals. *U. S. Pat.* 2, 447, 362 (1948).
- VAN PRAAGH G.: Synthetic quartz crystals. *Geol. Mag.* 84 (1947) 98—100.
- RYCROFT J. L. and THOMAS L. A.: Salvaging electrical twinned quartz. *Electronic Eng.* 21 (1949) 410—415.
- STAATZ M. H.: Radio-grade Quartz crystal resources in Japan. *Gen. H. Q. Sup. Comm. All. Powers, Tokyo, Nat. Res. Sect. Prelim. Study* 9 (1947).
- TUTTLE O. F. and FRIEDMAN I. I.: Liquid immiscibility in the system water sodium oxyde — silicon dioxyde. *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 919—926.
- WALKER A. C.: Piezoelectric crystal culture. *Bell Lab. Record* 25 (1947) 357—362.
- ZERFOSS S. and JOHNSON L. R.: Crystal chemical relations in inorganic piezoelectrical materials. *Amer. Mineral.* 34 (1949) 61—67.
- ZINSERLING E. V.: Investigation of the hardness and fragility of quartz. *Doklady Akad. Nauk. SSSR* 60 (1948) 1033—1036. *Auszug Chem. Abstr.* 43 (1949) 976.
- Anonym: Le quartz piézo-électrique (Madagascar). *La Chronique des Mines Coloniales* 18 (1950) 10—11.



## On the usability of alpine quartz crystals for piezoelectrical applications.

### Summary.

Switzerland — as many other countries too — experienced during the last war a severe shortage of quartz of sufficiently high grade to be used in piezoelectrical communication equipment. Before the war, ready-to-use mounted oscillator plates had been imported from abroad. As these supplies were cut off, it was essential to find domestic sources of usable quartz.

Upon proposal of Prof. NIGGLI, the "usability" of alpine quartz was therefore systematically investigated. A collaboration was maintained throughout the work between the Schweiz. Geotechnische Kommission (Swiss Geotechnical Commission) and the Institut für Schwachstromtechnik an der E.T.H. (Institute for Low Tension, Swiss Federal Inst. of Technology, Zurich).

It was soon ascertained that untwinned parts of alpine quartz crystals can be quite fit for piezoelectrical use. This was in contradiction to a commonly held belief according to which alpine quartz could not be used for piezoelectrical applications on account of its intricate twinning. Very likely, this belief was founded on an erroneous interpretation of the sutures which show on almost all alpine quartz crystals. In fact, the sutures were taken as an indication of twinning. A few morphological observations and considerations on the internal structure of the alpine quartz are therefore dealt with at some length in the present paper.

Chapter 1 (p. 1—14) contains some general data on the usual mineralogical nomenclature and on the structure of quartz; it further recalls some morphological terms. A paragraph (p. 10—14) deals with the curved quartz crystals, the so-called gwendel. The explanation of the gwendel is certainly important for the interpretation of the growth of quartz crystals in general. It may be assumed that the formation of the gwendel is due to the accretion of subunits along helicoidal lines. This characterization of a probable way of linking within the gwendel does, of course, not explain what influences may be essential for the formation of the gwendel.

Phenomena to be considered in connection with the question of a possible piezoelectrical use are shortly dealt with in chapter 2. This chapter (p. 15—30) contains paragraphs on size, habit, elastic behaviour (cleavage, parting, rupture, internal fissures). It is stated that cleavage parallel rhombohedron and prism, though not very frequent, is by no means an exceptional feature in alpine quartz crystals. With respect to megascopically perceivable fissures, alpine quartz appears rather more unfavourable than Brazil quartz. Turbidity and inclusions are mentioned and there is a paragraph on twinning. Dauphiné twinning is present to some extent in almost all alpine quartz crystals. Brazil twinning, on the other hand, can be recognized from morphological evidence in very rare instances only while it is fairly frequent in small peripheral regions (satellite crystals). Colouring does not appear to have any influence on the usability of quartz for piezoelectrical applications. A paragraph deals with amethyst and it is pointed out that the term amethyst has undergone some changes in its meaning. The right or left-handed development does not affect the usability. Both are approximately of the same frequency, possibly with a slight preponderance of left-handed quartz. There follows a paragraph on sutures. As already mentioned, these sutures do not render impossible the use of a quartz crystal.

Chapter 3 (p. 31—82) gives an account of some methods of examination. The following grading has been found satisfactory for a first sorting of alpine quartz crystals.

A	weight	over 1 kg	1
		400—1000 g	2
		100—400 g	3
		less than 100 g	4
B	fissures turbidity inclusions	not perceivable	0
		of minor importance, } well delimited }	1
		frequent, well delimited	2
		of minor importance, unfavourably dispersed	3
		frequent, dispersed throughout crystal	4
C	habit	trigonal (+ gwendel)	
		no morphological evidence of twinning	1
		twinning evident	2
		hexagonal habit	3
		unfaced	4

The larger the distinctive ciphers in these groups are, the less likely it is that the crystal will be usable. If the sum is greater than 7, the crystal as a rule will not be usable at all.

Further examination of the crystals thus selected aims at delimitation within the crystal of parts sufficiently free of twinning, detrimental inclusions etc. to be usable and, secondly, the orientation of the required cuts. An outline of optical methods used is given (pp. 35—44) including the streak method. This is based on the observation that when viewed through parallel polished planes of quartz sections of a certain thickness, e. g. Z-cuts, small irregularities in the growth of the crystal will be readily detected as optical streaks. There is further a paragraph on etching technique (pp. 35—75) which still is the only dependable means of detecting the twin boundaries of Dauphiné twinning in sections of quartz crystals. An attempt is made to describe the possibilities and limitations of the method. Different types can be distinguished with respect to the course of the twin boundaries within the crystal. Only a short mention is made of the dust method (p. 76). Though elegant, this method is hardly used any more.

X-ray methods (pp. 77—83) are used both to detect structural imperfections and for precision orientation of cuts. In the context of a general investigation on the usability of alpine quartz crystals, more stress was laid on the examination of structural imperfections. It appears that Laue diagrams of single regions of the polylamellar alpine quartz are more or less normal whereas superposition of lamellae result in doubling of X-ray spots. While optical methods revealed a tilting of the c-axis of adjoining lamellae up to  $3^\circ$  in X- and Y- cut plates of alpine quartz, the X-ray diagrams showed a rotation around the c-axis of about the same range.

Chapter 4 (pp. 83—91) sums up the results. Oscillator plates made from alpine quartz have been found satisfactory for different applications. It is essential that the material be carefully selected and checked. The inadequate total quantity of available high grade alpine quartz sets rather narrow limits to its use. Furthermore, the polylamellar structure, characteristic in a more or less pronounced way for all alpine quartz crystals, means another restriction. It may render deceptive, in fact, a precise orientation. The sutures are quite distinct from twinning, they are, on the other hand, an indication of the lamellar structure. Structural imperfections may be detected with optical methods even where no sutures could be observed.

A schematic line drawing (fig. 73, p. 88) illustrates the polylamellar structure and the course of twin boundaries within an alpine quartz crystal.